

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

Departamento de Óptica



**ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO Y EFECTO LÁSER EN SO(2)-
ANÁLOGOS DE PTERIDINAS Y PIRIDOPIRIMIDINAS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Rosa Weigand Talavera

Bajo la dirección de los doctores

José Manuel Guerra Pérez
Jorge Dávila Muro

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0482-7

©Rosa Weigand Talavera, 1993



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314280025

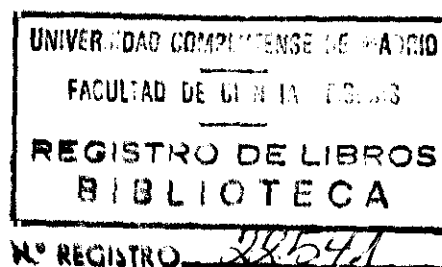
T1-1993/3

DEPARTAMENTO DE ÓPTICA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO
Y
EFEECTO LÁSER EN
SO₂- ANÁLOGOS DE PTERIDINAS Y
PIRIDOPIRIMIDINAS



Memoria presentada por **Rosa Weigand Talavera**,
en la Universidad Complutense de Madrid
para optar al grado de Doctora en Ciencias Físicas

Madrid, Abril 1993

i 25304987

i 25304987

'Er muoz gelichesame dieleiter abwerfen,
so Er an ir ufgestigen ist...'

'En cuanto haya subido,
él debe arrojar la escalera...'

Anónimo alemán, S.XIII

A mis padres

Agradecimientos

En primer lugar quiero expresar mi sincero agradecimiento al Dr. José Manuel Guerra Pérez y al Dr. Jorge Dávila Muro, director y codirector de esta tesis, por toda la atención, estímulo y experta dirección, tanto profesional como humana, prestados durante el tiempo de realización de este trabajo.

El Dr. Juan A. Páez y la Dra. Pilar Goya sintetizaron y suministraron desinteresadamente los compuestos y la información sobre ellos. Su contribución ha sido esencial para el desarrollo de esta tesis. Gracias.

El Dr. Franco Scandola y su grupo de trabajo pusieron a mi disposición su laboratorio, conocimiento y experiencia, durante la realización de gran parte de las medidas presentadas. Gracias a ellos y a la Universidad Complutense de Madrid por facilitar la beca que permitió la estancia en dicho laboratorio.

El Dr. Luis Polo, como catedrático y director del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Químicas de esta Universidad, me facilitó asimismo el uso de su laboratorio. A él agradezco otra parte de las medidas presentadas.

Mi agradecimiento al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una beca FPI que permitió la elaboración de esta tesis.

Al Dr. Eusebio Bernabéu, Catedrático y Director del Departamento de Óptica de esta Facultad debo agradecer la utilización de material y servicios de este departamento.

Gracias a la Dra. Pilar Lillo y al Dr. Angel Costela que hicieron un hueco en su tiempo para dejarme ultimar unas medidas y a Ignacio Pastor por una primera versión del programa de simulación del efecto láser.

Y gracias a todo el grupo de investigación por su apoyo, por compartir problemas y por haber creado un ambiente agradable de trabajo.

Índice

AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE	v
INTRODUCCIÓN.....	1
1. MAGNITUDES ESPECTROSCÓPICAS. SISTEMAS ÁCIDO-BASE	5
1.1 Ecuación de Schrödinger para moléculas. Estados electrónicos. Transiciones	5
1.2 Relación entre probabilidades de transición y magnitudes espectroscópicas básicas	13
1.3 Otros procesos.....	16
1.4 Asignación de estados electrónicos Relación estructura molecular-transiciones electrónicas	20
1.5 Equilibrios ácido-base y magnitudes espectroscópicas	22
1.6 Precedentes.....	36
2. ESPECTROSCOPIA:	
MATERIALES, EQUIPOS Y TRATAMIENTO DE DATOS	39
2.1 Materiales	39
2.2 Equipos instrumentales	41
2.3 Procedimiento experimental	42
2.4 Análisis y tratamiento de datos	45
3.RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS	51
3.1 Resultados espectroscópicos para la familia M	51
3.2 Resultados espectroscópicos para la familia N	76

4. EFECTO LÁSER EN COLORANTES	87
4.1 Láseres de colorante	87
4.2 Ecuaciones láser para una especie	90
4.3 Ecuaciones láser para dos especies ácido-base	117
5. MEDIDAS Y SIMULACIÓN DE LA EMISIÓN LÁSER	155
5.1 Estimación de umbrales	155
5.2 Sistemas experimentales	157
5.3 Resultados experimentales	160
5.4 Simulación del efecto láser a partir de datos espectroscópicos	169
6. DISCUSIONES.....	179
7. CONCLUSIONES.....	185
APÉNDICE A.....	189
APÉNDICE B.....	193
APÉNDICE C.....	201
BIBLIOGRAFÍA.....	203

Introducción

Desde que en 1966 Sorokin y Lankard [SoLa66] obtuvieran por primera vez emisión estimulada de un compuesto orgánico (cloro-aluminio-ptalocianina), han sido muchas y variadas las moléculas orgánicas que se han incorporado a la lista de medios activos láser. La primera ventaja que presentaron frente a los medios láser ya conocidos fue la posibilidad de sintonizar su ancha emisión espectral. Los colorantes, nombre común que han recibido estos compuestos orgánicos por razones históricas, pueden ser usados como medio activo tanto en estado sólido como líquido o gaseoso. Pueden generar tanta potencia de salida como un láser de estado sólido, actuar pulsados o en onda continua y operar en régimen de pulsos ultracortos con duraciones del orden de los femtosegundos. Una extensa descripción de sus diversas aplicaciones puede encontrarse en [SchäSna73]. Estas abarcan campos como la Física, Química, Biología y Medicina. Las últimas investigaciones se centran en la síntesis de nuevos colorantes, generación y aplicación de pulsos ultracortos, estudio de comportamientos caótico-deterministas y propiedades en microcavidades.

Hace algunos años despertaron interés un tipo de colorantes que experimentaban procesos rápidos de transferencia protónica intra o intermolecular entre dos especies moleculares y que permitían alcanzar grandes inversiones de población, debido a la ausencia de población en el estado fundamental de la especie emisora [ChouMcMo84]. Los procesos ácido-base son un caso concreto de transferencia protónica intermolecular y, en este trabajo, se han intentado caracterizar las propiedades espectroscópicas y de emisión láser de algunos derivados de dos familias de compuestos, en virtud de los procesos ácido-base que experimentan en el estado fundamental y en el estado excitado. Estas familias son 2,2-Dióxidos de Pirazino[2,3-c]-1,2,6-Tiadiazinas (Familia M) y 2,2-Dióxidos de Pirido[2,3-c]-1,2,6-Tiadiazinas (Familia N).

En el capítulo 1 se da una visión general de la relación que existe entre las transiciones entre estados electrónicos moleculares y ciertas magnitudes espectroscópicas esenciales para caracterizar un colorante. La existencia de procesos ácido-base influye en la determinación de éstas y por ello se realiza un breve estudio de cómo pueden obtenerse las magnitudes espectroscópicas de cada una de las especies involucradas en el proceso ácido-base, a partir de las determinaciones realizadas en disoluciones con mezclas de ambas especies.

El segundo capítulo se ha dedicado a la descripción del material y equipo instrumental utilizado en las determinaciones espectroscópicas de espectros de absorción, fluorescencia y excitación, tiempos de vida y eficiencias cuánticas. Asimismo se detallan las calibraciones y comprobaciones realizadas en los equipos instrumentales y programas de análisis de datos que se han creído necesarias para tener fiabilidad en la determinación de ciertos parámetros asociados a los procesos ácido-base, calculables a partir de las medidas espectroscópicas, como son la constante de equilibrio del estado fundamental y las constantes cinéticas en el estado excitado.

Los resultados de las determinaciones espectroscópicas para los derivados de las dos familias bajo estudio se han resumido en el capítulo 3. Allí se muestran las determinaciones directas como son espectros de absorción y fluorescencia y tiempos de decaimiento. Igualmente se presentan las magnitudes indirectas derivadas de éstas como son coeficientes de extinción molar, tiempos de vida de niveles excitados y eficiencias cuánticas de cada una de las especies presentes, junto con constantes de equilibrio del estado fundamental y constantes de equilibrio o constantes cinéticas del estado excitado de los procesos ácido-base existentes. Todo ello se encuentra expuesto para la familia M [WeiGue92] y la familia N [WeiGue93].

Los resultados obtenidos en el capítulo 3, especialmente la observación de procesos de transferencia protónica no dominante sobre los procesos radiativos, nos llevó a desarrollar un modelo, en el capítulo 4, que describiera la emisión láser en colorantes bombeados transversalmente con un láser pulsado, en resonadores tipo Fabry-Perot. El modelo es de cuatro niveles, empleando ecuaciones de balance para las poblaciones y de propagación para la densidad de radiación, con dependencia espectro-temporal y espacial de las magnitudes involucradas. El modelo se ha desarrollado en primer lugar para una sola especie en disolución. Posteriormente se ha generalizado para condiciones de existencia de procesos ácido-base, en el estado fundamental y en el estado excitado, entre dos especies. Se han estudiado esencialmente las características

temporales de la emisión láser y el comportamiento de la densidad de energía emitida por cada especie del colorante con la energía de bombeo y con la composición del estado fundamental. Este estudio se ha realizado en condiciones de equilibrio y de no equilibrio en el estado excitado. Asimismo, con un modelo simplificado, se muestra el comportamiento de las energías de bombeo umbrales de cada una de las especies involucradas en un proceso ácido-base.

Tras comprobarse, con los datos de las determinaciones espectroscópicas, que los umbrales de energía de estos compuestos son accesibles a nuestro sistema experimental, el capítulo 5 contiene las determinaciones del rango espectral, comportamiento temporal y eficiencia energética de la emisión de diversas soluciones de los derivados que han sido objeto de este estudio y que presentaron emisión láser con bombeo transversal por láser de N_2 . Se presentan además una serie de casos en los que, utilizando las determinaciones espectroscópicas del capítulo 3 y el modelo del capítulo 4, se logran reproducir las medidas láser experimentales.

1

•

10

•

• • • • •

1. *Chlorophyll a* (Chl *a*)

Capítulo 1

Magnitudes Espectroscópicas

Sistemas ácido-base

1.1 Ecuación de Schrödinger para moléculas. Estados electrónicos. Transiciones.

Las moléculas son sistemas cuánticos constituidos por núcleos atómicos y electrones y, como tales, se describen por medio de la ecuación de Schrödinger. El hamiltoniano completo que describe dicho sistema viene dado, esencialmente, por términos de energía cinética, de energía potencial electrostática, de energía de interacción de los momentos magnéticos de spin electrónico y, por último, por un término de energía de interacción de los momentos electrónicos y magnéticos nucleares. Una descripción exhaustiva de todos estos términos y los métodos utilizados para resolver la ecuación de Schrödinger molecular viene dada en [Bun79], [DauLe83]. La resolución es evidentemente muy compleja, pero basta considerar los términos de energía cinética y el de potencial electrostático para dar buena cuenta de la fenomenología presente en esos sistemas. Es muy frecuente además, trabajar en la aproximación de Born-Oppenheimer, que tiene en cuenta, que si contemplamos la energía cinética de la molécula como suma de las energías cinéticas de los electrones con los núcleos en reposo, es decir (E_0) + Energía vibracional (E_{vib}) + Energía rotacional (E_{rot}) (separación de variables), se cumple: $E_0 > E_{vib} > E_{rot}$, con lo cual con este modelo simplificado, e ignorando la rotación de la molécula tenemos que [SteGri68]:

$$[T_{elec}(\bar{x}, \bar{q}) + T_{vib}(\bar{q}) + U(\bar{x}, \bar{q})] \Psi(\bar{x}, \bar{q}) = E \Psi(\bar{x}, \bar{q}) \quad (1.1.1)$$

donde \bar{x}, \bar{q} representan las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente, T_{elec} y T_{vib} son

los operadores de energía cinética para el movimiento de los electrones y las vibraciones de los núcleos y $U(\bar{x}, \bar{q})$ es la energía potencial de interacción electrostática entre electrones y núcleos, que es normalmente muy grande y no puede descomponerse en $U_{elec}(\bar{x}) + U_{vib}(\bar{q})$.

Si se considera ahora la función de ondas descompuesta en una parte electrónica y una vibracional

$$\Psi(\bar{x}, \bar{q}) = \Psi_{elec}(\bar{x}, \bar{q}) \Psi_{vib}(\bar{q}) \quad (1.1.2)$$

se sustituye en (1.1.1) y se considera que, dado que el movimiento de los electrones es de 10 a 100 veces más rápido que el de los núcleos (aproximación adiabática), se cumple

$$T_{vib}(\bar{q}) \Psi_{elec}(\bar{x}, \bar{q}) < < T_{elec}(\bar{x}) \Psi_{elec}(\bar{x}, \bar{q}) \quad (1.1.3)$$

con lo que la molécula queda descrita por el conjunto de ecuaciones:

$$[T_{elec}(\bar{x}) + U(\bar{x}, \bar{q})] \Psi_{elec}(\bar{x}, \bar{q}) = E_{elec}(\bar{q}) \Psi_{elec}(\bar{x}, \bar{q}) \quad (1.1.4)$$

$$[T_{vib}(\bar{q}) + E_{elec}(\bar{q})] \Psi_{vib}(\bar{q}) = E \Psi_{vib}(\bar{q}) \quad (1.1.5)$$

Para cada posición relativa de los núcleos \bar{q} , se resuelve (1.1.4), dando un conjunto de funciones $E_{elec}(\bar{q})$, que actúan como energía potencial para el movimiento de los núcleos en (1.1.5).

Como la resolución de (1.1.4) es difícil, se suelen usar métodos semiempíricos y las funciones $E_{elec}(\bar{q})$ pueden tener un aspecto aproximado al descrito en la figura 1.1.1, donde con rayas horizontales se especifican los niveles de energía de la molécula. Normalmente, aunque formalmente no es correcto, se habla de la energía de la molécula como suma de energía electrónica (correspondiente al estado de equilibrio nuclear) más una parte vibracional necesaria para llegar hasta el valor de E .

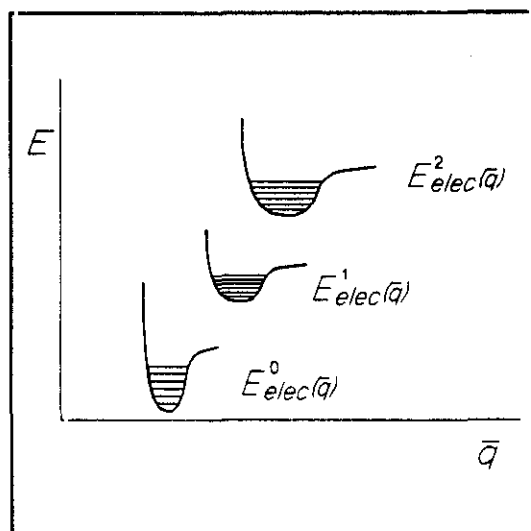


Figura 1.1.1 Niveles de energía para una molécula, según (1.1.4)-(1.1.5).

Para resolver (1.1.4) normalmente se proponen funciones de onda Ψ_{elec} que sean combinación lineal de orbitales moleculares ϕ_i , entendiendo por estos, aquellos resultantes de resolver la ecuación de Schrödinger para todos los núcleos y un solo electrón, es decir, $\Psi_i = \sum_i C_i \phi_i$, de forma que las diferentes configuraciones electrónicas moleculares se obtienen colocando electrones en dichos orbitales, teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli. Así pues, los estados electrónicos moleculares sólo pueden ser singletes o tripletes. Los tripletes tienen menos energía que los singletes y como normalmente el estado fundamental de una molécula es singlete, los estados de una molécula cualquiera se acepta que son de la forma expresada en la figura 1.1.2.a, o de forma simplificada en la 1.1.2.b.

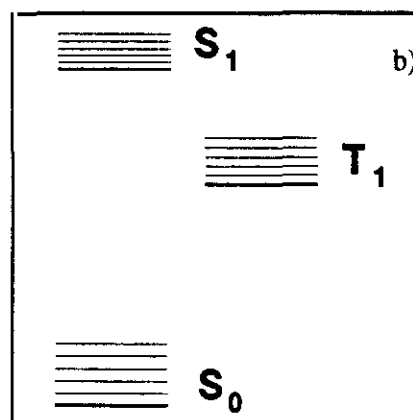
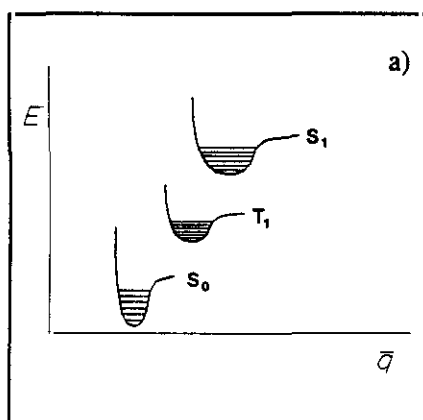


Figura 1.1.2 Niveles de energía usuales en moléculas.

Por analogía con la simetría asociada a los orbitales atómicos, los orbitales moleculares más comunes se clasifican en σ (simétrico respecto al eje del enlace), π (simétrico respecto a un plano que contenga al enlace). En muchas moléculas orgánicas conjugadas hay, además, orbitales π deslocalizados que se extienden sobre todos los átomos involucrados en la conjugación, o n (ocupados por pares de electrones no compartidos pertenecientes a heteroátomos (O, N, I...) de la molécula). Los orbitales moleculares pueden ser enlazantes (σ, π), antienlazantes (σ^*, π^*) o no enlazantes (n). Las notaciones usadas para la clasificación de estados electrónicos es bastante variada [CalPi66], pero ésta es la más extendida en espectroscopía. Por tanto, para especificar el estado de una molécula, se detallan en orden de energías crecientes los estados $\sigma, \pi, \sigma^*, \pi^*$ o n en los que se han ido colocando los electrones.

Transiciones entre estados

• Transiciones radiativas

Cuando una molécula interacciona con radiación electromagnética, puede experimentar una transición desde el estado en que se encuentra a otro. Estudiaremos casos en los que un solo electrón óptico (el de más energía en la configuración) cambia de orbital molecular para situar a la molécula en otra configuración electrónica, y se describe entonces la transición con los orbitales moleculares inicial y final en los que se ha situado el electrón (por ejemplo, $\pi \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \pi^*, \dots$)

La descripción correcta del proceso se hace en el marco de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, con el campo y la materia cuantificados. Para transiciones de un solo electrón óptico, en primer orden de perturbaciones y en aproximación dipolar, se obtienen las probabilidades de transición por unidad de tiempo: de absorción (W_a^{est}), emisión estimulada (W_e^{est}) y emisión espontánea (W_e^{esp}) [Lous64], [SteGri68], [Lou73]:

$$W_a^{est} = \frac{1}{6} \frac{|\bar{D}_{if}|^2}{\epsilon_0 \hbar^2} U_\nu(\omega_{if}) = B_{if} U_\nu(\omega_{if}) \quad (1.1.6)$$

$$W_e^{esp} = \frac{\omega_{fi}^3}{3\pi\hbar} \frac{|\bar{D}_{fi}|^2}{\epsilon_0 c^3} = A_{fi} \quad (1.1.7)$$

$$W_e^{est} = \frac{1}{6} \frac{|\bar{D}_{fi}|^2}{\epsilon_0 \hbar^2} U_\nu(\omega_{fi}) = B_{fi} U_\nu(\omega_{fi}) \quad (1.1.8)$$

cumpléndose además que $B_{if} = B_{fi}$, $A_{fi} = 8\pi\nu^3 \hbar B_{fi} / c^3$, donde i, f designan estados no degenerados de menor y mayor energía respectivamente, ω_{if} , ω_{fi} es la frecuencia de la transición, \bar{D}_{if} , \bar{D}_{fi} es el momento dipolar eléctrico de la molécula, ϵ_0 constante dieléctrica del vacío y $U_\nu(\nu)$ la densidad de radiación. B_{if} , B_{fi} y A_{fi} son los llamados coeficientes integrales de Einstein de absorción, emisión estimulada y emisión espontánea, respectivamente. A partir de los coeficientes de Einstein se define el tiempo de vida natural o radiativo de un nivel excitado como:

$$\tau_0 = \frac{1}{\sum_i A_{fi}} \quad (1.1.9)$$

Como vemos por (1.1.6)-(1.1.8), las probabilidades de transición serán mayores cuanto mayor sea la densidad de radiación por un lado, y por otro cuanto mayores sean los coeficientes de Einstein, es decir $|\bar{D}_{fi}|^2$, $|\bar{D}_{if}|^2$. Si i, f son dos estados moleculares en los que incluimos la parte de spin, tenemos

$$\begin{aligned} |\bar{D}_{fi}|^2 &= \\ &= \left| \int \int (\Psi_{elec}^*(\bar{x}, \bar{q}))_f (\Psi_{vib}^*(\bar{q}))_f \chi_f^* \bar{D}_{fi}(\bar{x}, \bar{q}) (\Psi_{elec}(\bar{x}, \bar{q}))_i (\Psi_{vib}(\bar{x}, \bar{q}))_i \chi_i d\bar{x} d\bar{q} \right|^2 \end{aligned} \quad (1.1.10)$$

llamando,

$$|\bar{D}(\bar{q})|^2 = \int \int (\Psi_{elec}^*(\bar{x}, \bar{q}))_f \chi_f^* \bar{D}_{fi}(\bar{x}, \bar{q}) (\Psi_{elec}(\bar{x}, \bar{q}))_i \chi_i d\bar{x} \quad (1.1.11)$$

y teniendo en cuenta que, dado que el movimiento de los electrones es mucho más rápido que el de los núcleos, podemos considerar que $\bar{D}(\bar{q})$ prácticamente no depende de \bar{q} , con lo cual

$$|\bar{D}_{fi}|^2 = |\bar{D}|^2 \left| \int (\Psi_{vib}^*(\bar{q})) (\Psi_{vib}(\bar{q})) d\bar{q} \right|^2 |\chi_f^* \chi_i|^2 \quad (1.1.12)$$

Esta es la llamada aproximación de Franck-Condon, en la que se asume que la interacción se hace independientemente de la posición de los núcleos y de la que se deduce que las transiciones son tanto más probables cuanto más solapamiento haya entre las funciones de onda vibracionales de los dos estados electrónicos entre los que se va a producir la transición. Por otro lado, independientemente de esto, el factor $|\chi_f^* \chi_i|^2$ prohíbe las transiciones entre estados de distinto spin, es decir entre singletes y tripletes.

• Transiciones no radiativas [Tu78]

Existe una variedad de tipos de interacción, no contempladas en la deducción de las ecuaciones (1.1.4) y (1.1.5), que provocan transiciones no radiativas entre los estados solución de dichas ecuaciones. El estudio de las transiciones no radiativas en moléculas orgánicas data de los años 50 y gran parte del trabajo se extendió hasta los años 70. Existen resúmenes sobre el tema, con descripciones matemáticas de los procesos en [Wil74], [MaKu70c], [HeKa68], [SchlagSchnei71]. Una primera clasificación puede hacerse si la transición es entre estados vibracionales del mismo nivel electrónico o entre estados electrónicos:

Procesos de relajación vibracional

Estos procesos están originados por interacciones de la molécula con el solvente. Las moléculas del solvente afectan a la vibración de los núcleos, y los estados vibracionales de un cierto estado electrónico S_{nv} (T_{mv}) se desexcitan rápidamente al estado vibracional más bajo S_{n0} (T_{m0}). Normalmente, en moléculas en disolución, este proceso es dominante respecto al radiativo correspondiente, que tendría lugar en el infrarrojo, y lleva asociado éste último una constante $1/\tau_0$ de 10^4 s^{-1} , mientras que el ritmo de las relajaciones vibracionales k_0^r , k_1^r y k_{1T}^r es de 10^{12} s^{-1} .

Procesos no radiativos entre estados electrónicos

Conversión Interna (CI): Se produce entre estados de la misma multiplicidad. Las transiciones más importantes en moléculas orgánicas son: S_n-S_1 , regido por la constante k_n^{CI} ; T_m-T_1 por k_m^{CI} , que son del orden de 10^{11} - 10^{13} s^{-1} y S_1-S_0 por $k_1^{CI} \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Cruzamiento de sistemas (CS): Está originado por el acoplamiento spin-órbita.

La transición S_1-T_1 está regida por una constante k_1^{CS} que puede variar entre $10^6-10^{11} \text{ s}^{-1}$ y puede ocurrir directamente o vía $S_1-T_n-T_1$. La presencia de átomos pesados en la molécula o en el disolvente, favorece el acoplamiento spin-órbita y por tanto este tipo de transiciones.

La transición T_1-S_0 está regida por la constante k_{ST}^{CS} , cuyo valor está determinado tanto por el factor de Franck-Condon como por el de spin-órbita. Valores aproximados para la constante de esta transición son 10^2-10^3 s^{-1} .

Los valores para dichas constantes pueden estimarse a través de las siguientes reglas generales, deducidas empíricamente:

- Regla de Kasha: La fluorescencia se produce desde el estado S_1 al S_0 , la fosforescencia desde el T_1 al S_0 y las emisiones desde el S_n o el T_n son raras.
- Regla de Vavilov: las eficiencias cuánticas de fluorescencia y fosforescencia son independientes de la frecuencia de la excitación.
- Regla de Emolev: la suma de las eficiencias cuánticas de fluorescencia y de la transición S_1-T_1 es aproximadamente la unidad.

Estas reglas son consistentes con una conversión interna rápida S_n-S_1 y T_n-T_1 y con una conversión interna S_1-S_0 mucho más lenta que la fluorescencia y el cruzamiento S_1-T_1 , y es por tanto la situación que se asume normalmente.

● Resumen de transiciones

En la tabla 1.1.I resumimos los procesos de desexcitación radiativos y no radiativos más frecuentes en moléculas en disolución (Figura 1.1.3), junto con la magnitud de los valores de las constantes cinéticas asociados a ellos.

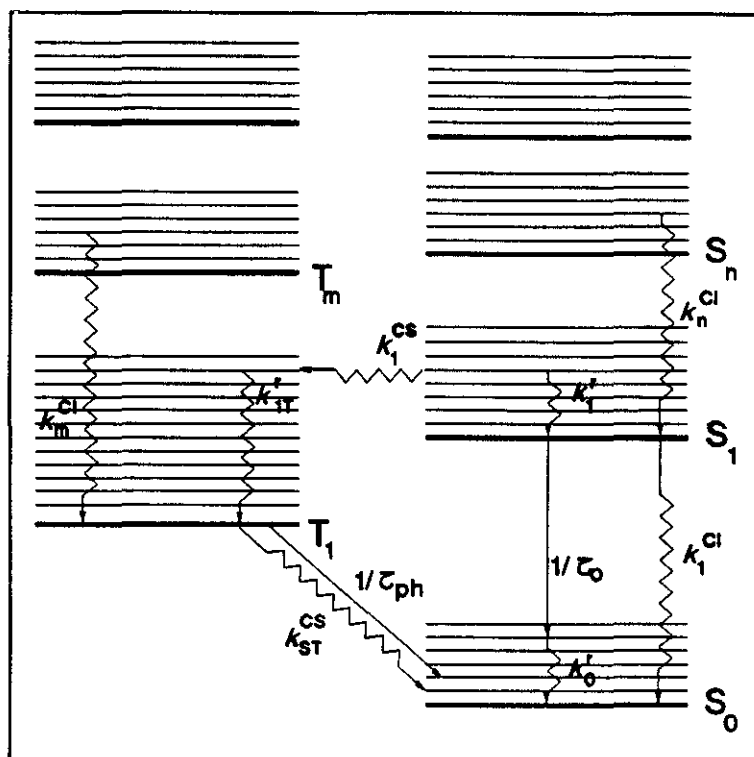


Figura 1.1.3 Transiciones más frecuentes en moléculas.

Transición	Tipo	Constante (s^{-1})
S_1-S_0	radiativa	$1/\tau_0 \sim 10^8-10^9$
T_1-S_0	radiativa	$1/\tau_{ph} \sim 10^2-10^3$
S_1-S_0	no radiativa (CI)	$k_1^{CI} \sim 10^6$
S_1-T_1	no radiativa (CS)	$k_1^{CS} \sim 10^6-10^{11}$
T_1-S_0	no radiativa (CS)	$k_{ST}^{CS} \sim 10^2-10^3$
S_n-S_1	no radiativa (CI)	$k_n^{CI} \sim 10^{11}-10^{13}$
T_m-T_1	no radiativa (CI)	$k_m^{CI} \sim 10^{11}-10^{13}$
$S_{nv}-S_{n0}$ o $T_{nv}-T_{n0}$	no radiativa (relajación vibracional)	$k_0^r, k_1^r, k_{1T}^r \sim 10^{12}$

Tabla 1.1.1 Procesos de desexcitación más frecuentes en moléculas en disolución.

1.2 Relación entre probabilidades de transición y magnitudes espectroscópicas básicas

Del análisis de la intensidad de luz absorbida o emitida por un conjunto de moléculas en función de la longitud de onda y/o el tiempo, se puede extraer información acerca de los estados energéticos de las moléculas [Pa68], [SteGri68].

• Espectros de absorción ($S_0 \rightarrow S_1$)

A temperatura ambiente prácticamente todas las moléculas se encuentran en el estado vibracional más bajo del nivel electrónico S_0 . Las transiciones de absorción posibles se efectuarán desde el estado vibracional S_{00} a los estados vibracionales superiores S_{1v} y, por tanto, la probabilidad total de absorción vendrá dada, según (1.1.6), por $W_{S_{00} \rightarrow S_{1v}} = B_{S_{00} \rightarrow S_{1v}} U_v(\nu)$. Si hacemos incidir un haz de luz de intensidad I_0 sobre una disolución de \bar{c} moléculas por unidad de volumen, el cambio en la intensidad de luz por absorción, al atravesar un elemento de longitud dx , vendrá dada (si la fracción de luz absorbida es pequeña o sea $\bar{c} \sim \text{constante}$) por:

$$dI(x, \nu) = -h\nu W_{S_{00} \rightarrow S_{1v}} \bar{c} dx \quad (1.2.1)$$

$$\nu = \frac{E_1}{h} + v\delta\nu$$

siendo E_1 la energía que separa S_{00} y S_{10} , es decir, los dos estados vibracionales inferiores de los dos primeros estados electrónicos, $\delta\nu$ la separación entre estados vibracionales del estado electrónico S_1 y v el número del estado vibracional. Haciendo uso de (1.1.6)

$$dI(x, \nu) = -h\nu B_{S_{00} \rightarrow S_{1v}} U_v(\nu) \bar{c} dx \quad (1.2.2)$$

y como $I(\nu, x) = c/n U_v(\nu) \delta\nu$, siendo n el índice de refracción del medio y c la velocidad de la luz en el vacío obtenemos

$$\frac{dI(x, \nu)}{dx} = -\frac{n}{c\delta\nu} h\nu B_{S_{00} \rightarrow S_{1\nu}} \bar{c} I(x, \nu) = -\sigma_a(\nu) \bar{c} I(x, \nu) \quad (1.2.3)$$

$$\sigma_a(\nu) = \frac{n}{c\delta\nu} h\nu B_{S_{00} \rightarrow S_{1\nu}}$$

donde $\sigma_a(\nu)$ es la sección eficaz de absorción. Y por tanto la intensidad transmitida después de atravesar una longitud L del medio

$$I(L, \nu) = I_0 e^{-\sigma_a(\nu) \bar{c} L} \quad (1.2.4)$$

Experimentalmente se mide la absorbancia $A(\nu)$ o espectro de absorción, definido como:

$$A(\nu) = -\log \frac{I(L, \nu)}{I_0} = \epsilon(\nu) [c] L \quad (1.2.5)$$

donde $[c]$ es la concentración molar de soluto y $\epsilon(\nu)$ es el coeficiente de extinción molar. Llamando N_A al número de Avogadro, $\epsilon(\nu)$ queda relacionado con la sección eficaz de absorción según

$$\sigma_a(\nu) = \ln(10) \epsilon(\nu) / N_A \quad (1.2.6)$$

● Espectro de fluorescencia en estado estacionario ($S_1 \rightarrow S_0$)

A la distribución de fotones o de energía emitida por una muestra fluorescente por intervalo de frecuencia o longitud de onda se le llama espectro de fluorescencia $F_\nu(\nu)$. Para intensidades de excitación no muy grandes, $F_\nu(\nu)$ es proporcional a la probabilidad de emisión espontánea desde el estado vibracional 0 del primer estado electrónico excitado a todos los estados vibracionales posibles del estado fundamental, y por tanto el ritmo de emisión por unidad de volumen será

$$f_\nu(\nu) = A_{S_{10} \rightarrow S_{0\nu}} \bar{c}^* \quad (1.2.7)$$

siendo \bar{c}^* la concentración de moléculas en el estado excitado y con la relación entre los coeficientes de Einstein,

$$f_{\nu}(\nu) = \frac{8\pi\nu^3 h}{c^3} B_{S_{10} \rightarrow S_{0\nu}} \bar{c}^* \quad (1.2.8)$$

Teniendo en cuenta (1.1.9) y normalizando el espectro de fluorescencia a área unidad $F_{\nu}(\nu) = f_{\nu}(\nu) / (\sum f_{\nu}(\nu) \delta\nu)$,

$$\sum_{\nu} f_{\nu}(\nu) \delta\nu = \frac{1}{\tau_0} \bar{c}^* \delta\nu \quad (1.2.9)$$

$$F_{\nu}(\nu) = \frac{8\pi\nu^3 h \tau_0}{c^3 \delta\nu} B_{S_{10} \rightarrow S_{0\nu}} = \frac{8\pi\nu^2 \tau_0}{c^2 n} \sigma_e(\nu) \quad (1.2.10)$$

donde hemos definido una sección eficaz de emisión análoga a la de absorción definida en (1.2.3)

$$\sigma_e(\nu) = \frac{n}{c \delta\nu} h\nu B_{S_{10} \rightarrow S_{0\nu}} \quad (1.2.11)$$

de modo que,

$$\sigma_e(\nu) = \frac{c^2 n}{8\pi\nu^2 \tau_0} F_{\nu}(\nu) \quad (1.2.12)$$

● Eficiencia cuántica de fluorescencia

Se define eficiencia cuántica de fluorescencia ϕ_f como la razón entre el número de fotones emitidos y absorbidos por la muestra, bajo condiciones estacionarias. Para un esquema como el de la figura 1.1.3, y para fluorescencia desde el estado electrónico S_1 , se relaciona con las constantes dinámicas de desexcitación según:

$$\phi_f = \frac{1/\tau_0}{1/\tau_0 + k_1^{CS} + k_1^{CI}} \quad (1.2.13)$$

● Tiempo de vida de fluorescencia

Si hacemos desaparecer las condiciones de excitación, la fluorescencia decae con un tiempo de vida τ dado por

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_1^{CS} + k_1^{CI} \quad (1.2.14)$$

y por tanto $\phi_f = \tau/\tau_0$.

1.3 Otros procesos

Interacción soluto-solvente

Supongamos ahora las moléculas inmersas en un solvente. Dado que los espectros electrónicos se producen por la transición entre estados electrónicos que difieren uno del otro en distribución electrónica, momento dipolar y configuración molecular espacial, la interacción soluto-solvente varía con el estado de la molécula, y por tanto se observarán diferencias en la posición de las bandas de los espectros electrónicos, tanto en su estructura vibracional, como en la intensidad de las bandas, respecto al estado gaseoso y según la naturaleza del solvente.

Los tipos de interacción entre soluto y solvente pueden clasificarse en dos grandes grupos: El primero incluye las fuerzas tipo dispersivo, y el segundo las interacciones dipolo-dipolo o dipolo-dipolo inducido. El primer tipo de interacción está siempre en una disolución [MaKu70a], [Ba64]. En casos concretos pueden presentarse el segundo tipo de interacciones, de corto alcance, regidas esencialmente por la ley de acción de masas, como las que producen enlaces por puente de hidrógeno o complejos de transferencia de carga [MaKu70b]. Describimos ahora ciertas generalidades de los efectos del segundo tipo de interacción en los espectros electrónicos.

● Efecto del solvente en los espectros electrónicos (sin formación de puente de hidrógeno)

Si contemplamos las moléculas de soluto y solvente como distribuciones de carga, podemos asociarles a cada una de ellas y en cada estado, un momento dipolar. Si la interacción existente entre ellas es de tipo electrónico, el corrimiento de bandas se explica convenientemente según se considere interacción dipolo-dipolo (soluto y solvente polares), dipolo-dipolo inducido (soluto

polar, solvente no polar), dipolo inducido-dipolo (soluto no polar, solvente polar). Si el soluto y el solvente son no polares, es la interacción por fuerzas de tipo dispersivo la más importante. Aplicando teoría de perturbaciones de segundo orden, se llegan a predecir los desplazamientos de las bandas de absorción y fluorescencia, en función de los momentos dipolares y polarizabilidad de las moléculas consideradas, del índice de refracción y de la constante dieléctrica del solvente [MaKu70a]. Dichas expresiones han sido comprobadas en algunos tipos de moléculas y sirven también para obtener información de los corrimientos espectrales sobre estados electrónicos y momentos dipolares de los estados. También puede encontrarse una discusión sobre los desplazamientos producidos en solventes polares y no polares en [Ba64]. Aunque hay algunas reglas generales como que las fuerzas dispersivas producen siempre corrimiento al rojo, el gran número de parámetros involucrados da como resultado que, con respecto al estado de gas, las moléculas en disolución puedan presentar desplazamiento al azul o al rojo en absorción y/o en fluorescencia, y ser más intenso este fenómeno en absorción que en fluorescencia o viceversa. Con respecto a la intensidad de las bandas de absorción y fluorescencia, ésta puede aumentar o disminuir según el tipo de solvente utilizado.

● Efecto del solvente en los espectros electrónicos (enlace con formación de puente de hidrógeno) [MaKu70b]

Cuando el solvente es capaz de compartir parcialmente protones, hay que añadir a los tipos de interacción anteriores la que resulta en formación de enlaces por puente de hidrógeno. Este se explica esencialmente bajo consideraciones de tipo electrónico, siendo a veces necesaria la introducción de fuerzas de tipo covalente para explicar la formación del enlace. Se ha demostrado experimentalmente que la extensión de transferencia de carga es importante en la formación de enlaces de hidrógeno. La naturaleza de la interacción electrónica en el enlace de hidrógeno y los complejos de transferencia de carga de tipo $n-\sigma$ es similar y por tanto da lugar a la aparición de bandas de transferencia de carga hacia los 200 nm, difícil de medir experimentalmente. La protonación o desprotonación del soluto son casos límite de la formación de puente de hidrógeno y discutiremos su influencia en las magnitudes espectroscópicas posteriormente (apartado 1.5).

Efecto sobre los espectros de absorción: En bandas $\pi-\pi^*$, como el enlace de hidrógeno de tipo $\sigma-\pi$ de hidrocarburos aromáticos no sustituidos con donadores de protones como los alcoholes es muy débil, las bandas $\pi-\pi^*$ no se ven muy afectadas, pudiéndose presentar corrimiento tanto al rojo como al azul. La intensidad de las bandas están determinadas por el potencial de ionización

de los orbitales no enlazantes del aceptor de protones. El desplazamiento hacia el azul en las bandas $\pi-\pi^*$ aparece cuando los aceptores de protones tienen un momento dipolar bastante grande en el estado fundamental, cuando existe autoasociación o cuando el aceptor de protones es una molécula en la que un átomo de nitrógeno es un centro aceptor de protones. En bandas $n-\pi^*$ y $n-\sigma^*$ suele producirse desplazamiento al azul. Aunque en un caso los electrones no enlazantes se transfieren a un orbital π^* y en otro a un orbital σ^* , los caracteres del efecto del solvente para una banda $n-\pi^*$ y $n-\sigma^*$ resultan similares porque los electrones que participan en ambas transiciones son originalmente aquellos que ocupan el par no compartido del estado fundamental. Estas bandas suelen aparecer en el UV y de ahí la dificultad de su estudio.

Efecto en los espectros de fluorescencia: Según la posición relativa de las curvas de potencial que describen los estados electrónicos de la molécula en disolución y de la molécula aislada, puede haber un corrimiento al rojo o al azul en fluorescencia, al igual que ocurría en absorción. La intensidad de fluorescencia se ve a veces disminuida o incrementada al formarse puente de hidrógeno de una molécula con otras. Puede decirse que, si tanto el donador como el aceptor tienen un sistema de electrones π conjugados, y si el enlace de hidrógeno conecta el sistema π del donador con el del aceptor, entonces la fluorescencia se extingue. Por otro lado, cuando el donador o aceptor que forma el enlace de hidrógeno no tiene un sistema de electrones π , el apagamiento de la fluorescencia no está provocado por la interacción del enlace de hidrógeno. No obstante, existen muchas excepciones a estas reglas.

Efecto de la temperatura

Los efectos de la temperatura en las magnitudes espectroscópicas pueden entenderse en virtud de la interacción soluto-solvente y del aumento de la probabilidad de transición no radiativa por desexcitación vibracional. Un incremento de temperatura produce mayor número de colisiones por unidad de tiempo de las moléculas de soluto con las de solvente y, con ello, aumenta la anchura colisional de las transiciones de absorción y emisión, produciendo una disminución, e incluso una pérdida de resolución de la estructura vibracional de la banda. El efecto contrario (resolución de la estructura vibracional de las bandas al bajar T) es conocido como efecto Shpol'skii [Pa68]. Por otro lado, un incremento de la frecuencia de las colisiones al aumentar la temperatura, aumenta la probabilidad de desexcitación no radiativa y produce un aumento en la probabilidad total de desexcitación y por tanto una disminución en la intensidad del espectro de fluorescencia y en la eficiencia cuántica y acorta el tiempo de vida del nivel excitado.

Fotólisis

La interacción de fotones con las moléculas puede inducir foto-reacciones, de entre las cuáles las más usuales son de ionización, oxidación o disociación [Pa68]. Esta última puede producirse desde los estados S_1 o T_1 . [Tu78] describe una serie de fotoreacciones de una amplia variedad de compuestos.

Inhibidores de fluorescencia [Pa68]

Aparte de los procesos internos de desactivación en el primer estado electrónico excitado ya mencionados, (conversión interna, cruzamiento de sistemas y emisión), las moléculas que se encuentran en el estado S_1 pueden interaccionar con moléculas del solvente u otras moléculas (por ejemplo impurezas), desactivándose no radiativamente. Esto produce una pérdida de la intensidad de emisión o fluorescencia y al proceso en cuestión se le denomina apagamiento o extinción de fluorescencia (quenching) y a las moléculas que lo producen, inhibidores de fluorescencia (quenchers).

El proceso se describe en las ecuaciones cinéticas, mediante el término $k_Q[Q]$, donde $[Q]$ es la concentración molar del inhibidor y k_Q es la probabilidad de apagamiento por mol de inhibidor y unidad de tiempo. k_Q puede conocerse comparando las eficiencias cuánticas ϕ_f^i de una serie de disoluciones con distintas concentraciones $[Q]_i$, con la eficiencia cuántica ϕ_f^0 de una disolución con $[Q]=0$. En efecto:

$$\phi_f^0/\phi_f^i - 1 = k_Q\tau_0[Q] = K[Q] \quad (1.3.1)$$

donde K es conocida como la constante de Stern-Volmer de apagamiento.

Al igual que existen inhibidores de la fluorescencia ($S_1 \rightarrow S_0$), puede hablarse de desactivadores del triplete o inhibidores de fosforescencia ($T_1 \rightarrow T_0$).

1.4 Asignación de estados electrónicos

Relación estructura molecular-transiciones electrónicas

Una vez vista la clasificación de estados electrónicos (apartado 1.1) y con objeto de tener presente la relación entre la estructura molecular y la fotofísica asociada a ella, hacemos aquí una breve revisión de consideraciones generales sobre los estados electrónicos generalmente asociados a nuestro tipo de moléculas y los posibles cambios asociados por la introducción de radicales o cambio de solvente.

Como siempre trataremos transiciones ópticas, basta que centremos nuestro estudio en las transiciones de más baja energía. El orbital asociado a un par de electrones que forman un único enlace es de tipo σ (enlazante). Si se produce absorción de luz un electrón pasa a un orbital σ^* (antienlazante). La transición la designamos $\sigma\text{-}\sigma^*$ (estrictamente se usa $\sigma\rightarrow\sigma^*$ para absorción y $\sigma\leftarrow\sigma^*$ para emisión). Estas transiciones sólo corresponden a las transiciones de más baja energía en compuestos saturados, son muy energéticas (absorción a $< 200\text{ nm}$) y pueden dar lugar a ruptura del enlace molecular. En compuestos saturados (que no contienen orbitales π) que contengan átomos con un par de electrones no compartidos, los estados excitados σ^* se pueden producir por excitación de uno de los electrones del par. Estas transiciones se denominan $n\text{-}\sigma^*$ son probablemente las transiciones de energía más baja en alcoholes alifáticos, éteres, aminas.... aunque también pueden ser muy energéticas. Normalmente, los estados σ^* no producen fluorescencia, porque la energía necesaria para poner a la molécula en ese estado, también es normalmente suficiente para fotodisociarla. Si la molécula contiene dobles enlaces (sistemas insaturados), las transiciones de más baja energía suelen ser de tipo $\pi\text{-}\pi^*$ o $n\text{-}\pi^*$. Las energías de estas transiciones se encuentran en el espectro visible y son los estados π^* los que producen fluorescencia.

Aunque la asignación inequívoca de una transición electrónica observada como $\pi\text{-}\pi^*$ o $n\text{-}\pi^*$ sólo puede hacerse en base a estudios semiempíricos, se puede aceptar con bastante generalidad una asociación entre la naturaleza química de la molécula y su transición de más baja energía. [DauLe83] describe métodos de resolución de la ecuación de ondas para ciertos tipos de moléculas. En [CalPi66], [Pa68] y [Ka50] se encuentran discutidas algunas reglas generales que ayudan a relacionar la estructura molecular y las características espectroscópicas de las sustancias con el tipo de transición que experimentan.

Como hemos mencionado, para que el sistema molecular sea luminiscente es necesario un sistema de electrones π o π^* , que se crea en moléculas no saturadas con enlaces múltiples. A mayor conjugación de enlaces múltiples, la absorción es más al rojo y por tanto también lo es la fluorescencia. Las transiciones π - π^* suelen tener altos coeficientes de extinción molar (10^4 - 10^5) [CalPi66] y altas eficiencias cuánticas, mientras que los n - π^* tienen coeficientes de extinción molar menores (10^3), poca eficiencia de fluorescencia y menores energías de transición, de modo que aparecen a longitudes de onda más largas.

Los desplazamientos de bandas al cambiar la naturaleza del solvente es un método muy extendido y bastante bueno para estudiar el carácter de una banda de absorción: en una transición n - π^* los solventes polares próticos están más ligados por puente de hidrógeno al estado fundamental n que al excitado π^* . Así, la energía del estado fundamental disminuye más que la del excitado y se necesita más energía para la transición. Consecuentemente se produce un corrimiento al azul de la banda de absorción. Para explicar el desplazamiento hacia el rojo de las bandas π - π^* , se puede argumentar que el estado excitado, más polar que el estado fundamental, se estabiliza más que éste. Asimismo un cambio de solvente puede lograr hacer más estable un estado n que uno π y cambiar la naturaleza de la transición de más baja energía. La introducción de radicales nuevos o heteroátomos en la molécula original puede convertir las transiciones n - π^* en las transiciones de más baja energía y puede cambiar el estado de polarización óptica de la transición (las transiciones n - π^* llevan asociada una polarización única en absorción y emisión).

En moléculas que contengan o tengan como base anillos aromáticos (sistemas de dobles enlaces conjugados cíclicos), la sustitución de grupos en las posiciones orto o para, tiende a aumentar el rendimiento cuántico de fluorescencia, mientras que la sustitución en posición meta tiende a inhibirla. La rigidificación de la molécula, junto con la coplaneidad de anillos aumenta la fluorescencia y favorece la resolución de la estructura vibracional. La rigidificación quita grados de libertad al movimiento de la molécula y elimina por tanto términos de interacción que pudieran dar lugar a transiciones no radiativas, mientras que la coplaneidad de anillos aumenta la extensión de la conjugación. La introducción de átomos pesados en la molécula inhibe la fluorescencia dado que aumenta el acoplamiento spin-órbita y por tanto favorece el cruzamiento de sistemas S_1 - T_1 y con ello la desactivación no radiativa vía triplete $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$.

Centrándonos ahora en los heterociclos con nitrógeno se pueden hacer algunas

apreciaciones. Los heterociclos de nitrógeno tienen una transición $n-\pi^*$ como transición de más baja energía. Existen estudios de las transiciones asociadas a piridinas, pirazinas, diazinas y azo-naftalenos (relacionadas con nuestros compuestos) [JaOr62], donde se resalta la especial dificultad de asignación de la naturaleza de las bandas cuando hay algún tipo de sustituyente en la molécula que dé lugar a la aparición de equilibrios ácido-base y tautoméricos. [Ka50] observa que en este tipo de anillos, en medios ácidos la transición $\pi-\pi^*$ se conserva, mientras que la $n-\pi^*$ desaparece por desplazarse hacia energías más altas [Ka50]. Las bandas $n-\pi^*$ de los heterociclos de nitrógeno se mueven a longitudes de onda más largas cuantos más átomos de nitrógeno se introduzcan en la molécula (en contraste con las $\pi-\pi^*$ que son bastante insensibles a la sustitución de un heteroátomo) [Mu63a]. Si existe un solo átomo de nitrógeno en la molécula, la intensidad de la banda $n-\pi^*$ es proporcional a la densidad electrónica en el orbital π^* en ese átomo. Si hay más de un átomo de nitrógeno, cada átomo de nitrógeno da lugar a una banda $n-\pi^*$ y la intensidad de la banda depende de cuantas de esas transiciones contribuyan a la banda observada. La introducción de sustituyentes donadores de electrones desplaza al azul la banda $n-\pi^*$ de los compuestos azo-aromáticos (desestabilizan π^*), mientras que los aceptores lo hacen hacia el rojo (estabilizan π^*). Los heterociclos de nitrógeno muestran una dependencia interesante con la naturaleza del solvente [Mu63b]. Si el estado (n, π^*) es inferior en energía al estado (π, π^*) no hay fluorescencia, pero un cambio del tipo de solvente puede invertir el orden de las bandas y favorecer la fluorescencia. Por ejemplo, la pirazina no muestra ninguna fluorescencia en estado vapor, en disolución o sólida. Sin embargo, la quinolina muestra fluorescencia en solventes hidroxílicos, pero no en los hidrocarburos. Esto muestra que, en estos últimos solventes, el estado $n-\pi^*$ es el más bajo, aunque no puede verse su débil fluorescencia por estar debajo de la cola de la banda $\pi-\pi^*$. Sin embargo en los solventes hidroxílicos la banda $n-\pi^*$ se desplaza al azul y se observa la fluorescencia de la transición $\pi-\pi^*$.

1.5 Equilibrios ácido-base y magnitudes espectroscópicas

Una vez descritas las magnitudes y variables que son necesarias para caracterizar la interacción con luz de las moléculas empleadas en disolución, pasamos a considerar otro tipo de fenómenos también presentes, debidos a la coexistencia de varias especies moleculares diferentes y cómo este hecho afecta a la determinación de las magnitudes anteriores. Este tipo de procesos puede

considerarse como un subgrupo de los efectos producidos por el solvente.

En los compuestos en estudio, la presencia de diferentes especies químicas, es debida a la existencia de procesos ácido-base en la disolución, de modo que las diferentes especies se diferencian entre sí en el número de protones que contienen. Centraremos primero el estudio en el caso sencillo de dos especies e indicaremos posteriormente cómo tratar la coexistencia de tres especies. Denominaremos por N y B a la molécula en estado neutro y básico (o desprotonado), respectivamente, y A a la ácida (o protonada). El proceso ácido-base que relaciona ambas especies N y B, se describe por las ecuaciones:



Los procesos de absorción a frecuencias ν y ν' , y emisión con constantes radiativas k_B y k_N , se encuentran indicados en la figura 1.5.1.

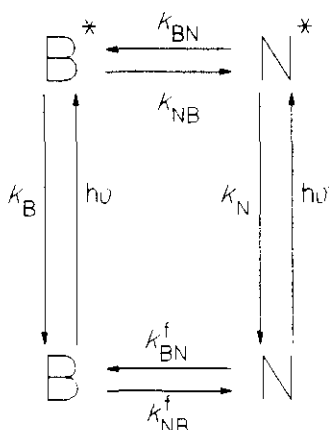


Figura 1.5.1 Esquema simplificado para un proceso ácido base

El proceso del estado fundamental vendrá caracterizado en disoluciones diluidas ideales por la constante termodinámica $pK_a = -\log([B][H^+]/[N])^1$, donde $[]$ indica concentración molar, y el del estado excitado por $pK_a^* = -\log(k_{BN}/k_{NB})$ donde k_{BN} es la constante de velocidad del proceso $N^* \rightarrow B^* + H^+$ y $k_{NB}[H^+]$ es la constante de velocidad del proceso inverso $N^* \leftarrow B^* + H^+$, (en el caso de existencia de equilibrio cinético en el estado excitado se cumple además $pK_a^* =$

¹El subíndice a se refiere a ácido. El pK de formación $pK_f = -\log([A]/([B][H^+]))$ está relacionado con este por $pK_a = -pK_f$.

$$-\log([B^+][H^+]/[N^+]).$$

Veamos cómo estos procesos afectan a las diferentes magnitudes espectroscópicas de interés.

● Espectros de absorción: Tenemos en disolución dos especies B y N que absorben con coeficientes de extinción molar $\epsilon_B(\lambda)$ y $\epsilon_N(\lambda)$ respectivamente. La absorbancia observada para la disolución en una longitud L vendrá dada por: $A = \epsilon_B c_B L + \epsilon_N c_N L$, con $c_B = [B]$, $c_N = [N]$. El equilibrio cinético del estado fundamental descrito pK_a gobierna las proporciones entre [B] y [N]. En efecto, si $[M]_0$ es la concentración molar total de moléculas, $[H^+]_0$ la concentración molar total de protones, el siguiente conjunto de ecuaciones describe las concentraciones del estado fundamental,

$$[N] + [B] \approx [M]_0$$

$$K_a = [B][H^+]/[N] \quad (1.5.1)$$

$$[H^+]_0 \approx [H^+] + [N]$$

con soluciones,

$$[N] = 1/2 \left[10^{-pK_a} + [M]_0 + [H^+]_0 - \sqrt{(10^{-pK_a} + [M]_0 + [H^+]_0)^2 - 4[M]_0[H^+]_0} \right]$$

$$[B] = [M]_0 - [N] \quad (1.5.2)$$

$$[H^+] = [H^+]_0 - [N]$$

A distinta concentración de protones $[H^+]$ se forman distintas concentraciones [B] y [N] y por tanto diferentes espectros de absorción. Los puntos (longitudes de onda) en los que se

cumple $\epsilon_B = \epsilon_N (= \epsilon)$ son los denominados puntos isobésticos y, si hacemos un barrido en $[H^+]_0$ y superponemos las distintas absorbancias obtenidas, serán puntos de corte entre los distintos espectros de absorción y que se mantendrán fijos para toda $[H^+]_0$, ya que entonces $A = \epsilon(c_B + c_N)L$ y $c_B + c_N$ es la concentración total de moléculas del compuesto en disolución. El pK_a gobierna las proporciones entre $[B]$ y $[N]$ para distintas $[H^+]_0$. En la figura 1.5.2 vemos representada una colección de espectros de absorción obtenida por simulación de un equilibrio de dos especies.

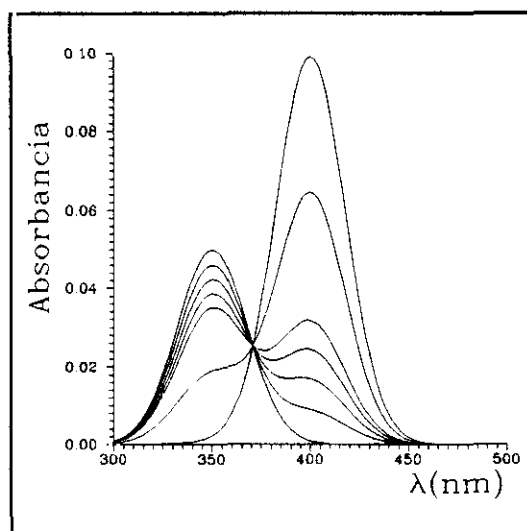


Figura 1.5.2. Serie de espectros de absorción obtenida en la simulación de un equilibrio ácido-base entre dos especies moleculares con coeficientes de extinción molar tipo gaussiano a diferentes concentraciones $[H^+]_0$. Concentración molar total: $c_B + c_N = 5 \times 10^{-4} M$; $pK_a = 5.0$; $\epsilon_B = 1 \times 10^3 \exp(-(\lambda-350)/25)^2 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$; $\epsilon_N = 2 \times 10^3 \exp(-(\lambda-400)/25)^2 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$.

●**Espectros de emisión:** La evidencia de existencia de reacciones ácido-base en estados electrónicos excitados fue dada por Weber [Web31], interpretada por Förster [Fö50] y cuantificada por primera vez por Weller en su famoso artículo [We52]. El estudio de la fluorescencia cuando existen procesos de transferencia protónica entre las especies excitadas, puede hacerse tanto en estado estacionario como en fluorescencia resuelta en el tiempo. En fluorescencia en estado estacionario, análogamente a lo que ocurre en absorción, el perfil de emisión de la disolución excitada será la superposición de los perfiles de emisión de cada una de las especies. Consideremos el esquema dinámico de la figura 1.5.1. Aplicando condiciones de estado estacionario, podemos describir la concentración de moléculas de ambas especies en el estado excitado $[N^*]$ y $[B^*]$ por

$$-d[N^*]/dt = (k_N + k_{BN})[N^*] - k_{NB}[H^+][B^*] - \epsilon_N[N]I_0 = 0 \quad (1.5.3)$$

$$-d[B^*]/dt = (k_B + k_{NB}[H^+])[B^*] - k_{BN}[N^*] - \epsilon_B[B]I_0 = 0 \quad (1.5.4)$$

donde I_0 es la intensidad de fotones incidentes y, si consideramos intensidades de excitación bajas,

$$[N] + [B] \approx [M]_0 \quad (1.5.5)$$

y estado permanente de equilibrio en el estado fundamental,

$$K_a = [B][H^+]/[N] \quad (1.5.6)$$

y si sacamos I_0 como un factor de proporcionalidad, las poblaciones de N^* y B^* pueden ser calculadas como

$$[B^*] \propto (\epsilon_N k_{BN}[N] + \epsilon_B(k_N + k_{BN})[B]) / ((k_N + k_{BN})k_B + k_N k_{NB}[H^+]) \quad (1.5.7)$$

$$[N^*] \propto (\epsilon_N[N] + k_{NB}[H^+][B^*]) / (k_N + k_{BN}) \quad (1.5.8)$$

donde $[H^+]$, $[B]$ y $[N]$ se calculan según (1.5.2). Si ϕ_B y ϕ_N son las eficiencias cuánticas de fluorescencia de las especies B^* y N^* , la intensidad de fluorescencia vendrá dada por:

$$I \propto \phi_B[B^*] + \phi_N[N^*] \quad (1.5.9)$$

Según esto, se pueden ajustar las medidas de fluorescencia al modelo en cuestión, siendo los parámetros de ajuste k_B , k_N , k_{BN} y k_{NB} , dado que ϕ_B , ϕ_N , ϵ_B , ϵ_N son medibles y $[B]$, $[N]$ y $[H^+]$ se deducen de la constante de equilibrio pK_a del estado fundamental. En el caso en el que el equilibrio en el estado excitado se haya establecido antes de fluorescer (k_{BN} , $k_{NB} \gg k_N$, k_B) se cumple $pK_a^* = -\log([B^*][H^+]/[N^*]) = -\log(k_{BN}/k_{NB})$. El comportamiento de las ecuaciones (1.5.7) y (1.5.8) para excitación en un isobéptico puede verse en la figura 1.5.3 para el caso $pK_a > pK_a^*$. A pH alto no existe $[N^*]$ y $[B^*]$ se ve gobernada esencialmente por el equilibrio del estado fundamental, observándose el punto de inflexión a $pH = pK$. A pH más bajos $[N^*]$ comienza a formarse y aumenta a medida que el pH disminuye, mientras que $[B^*]$ disminuye progresivamente

(Figura 1.5.3a). Si el equilibrio en el estado excitado no se ha establecido antes de fluorescer, hay una zona intermedia de pH en las que coexisten las fluorescencias de B^* y N^* sin observarse cambios al variar el pH (Figura 1.5.3b) y si k_{BN} y k_{NB} son muy lentas respecto a los procesos de emisión, las concentraciones de $[B^*]$ y $[N^*]$ están gobernadas por el equilibrio ácido-base del estado fundamental (Figura 1.5.3c).

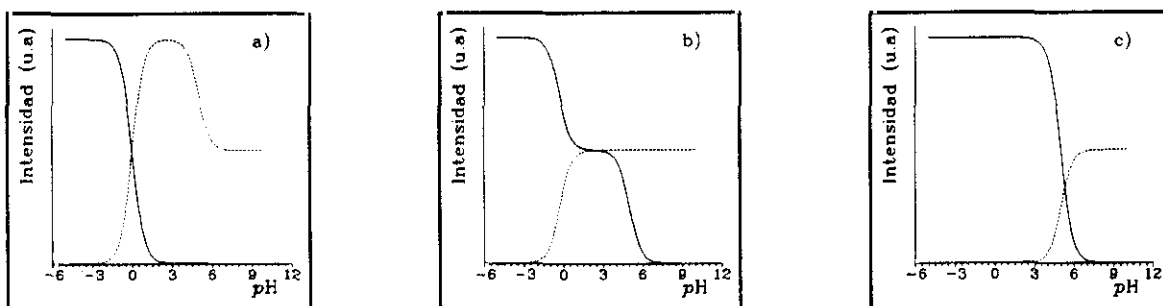


Figura 1.5.3 Comportamiento de $[B^*]$ (---) y $[N^*]$ (—) según (1.5.7) y (1.5.8). $\epsilon_N = 2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$, $\epsilon_B = 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$; $k_N = k_B = 10^9 \text{ s}^{-1}$, $pK_a = 5$, $[M]_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; a) $k_{BN} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; b) $k_{BN} = 10^9 \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} = 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; c) $k_{BN} = 10^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} = 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

Existe una relación interesante entre el pK_a del estado fundamental y el pK_a^* del estado excitado con la separación de energía entre los niveles de una especie y otra. Esta relación se conoce como el ciclo de Förster y no siempre es válida, pero permite visualizar claramente la asociación que hay entre los procesos químicos y los fotofísicos. Consideremos el siguiente esquema energético [Pa68], válido a pH y temperatura constante,

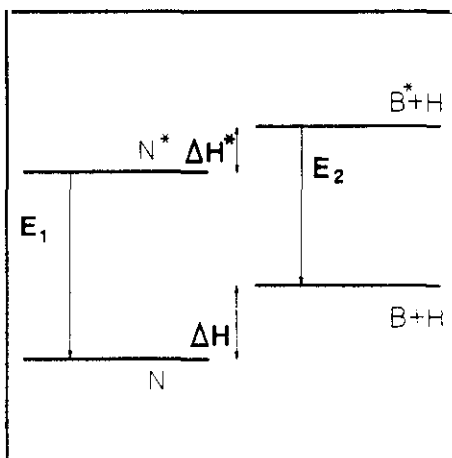


Figura 1.5.4 Niveles de energía para un proceso ácido-base.

E_1 es la separación energética entre el nivel fundamental y el excitado para la especie N y E_2 para la especie B. La mejor estimación de E_1 y E_2 viene dada por la media entre la energía del máximo de absorción y emisión de los espectros de cada una de ellas, es decir,

$$\begin{aligned} E_1 &= 1/2(h\nu_B^{\text{abs}} + h\nu_B^{\text{em}}) \\ E_2 &= 1/2(h\nu_B^{\text{abs}} + h\nu_N^{\text{em}}) \end{aligned} \quad (1.5.10)$$

donde ν^{abs} y ν^{em} se refieren a frecuencia de absorción y emisión respectivamente. Por ΔH y ΔH^* designamos las entalpías molares de los equilibrios $B + H^+ \rightleftharpoons N$ y $B^* + H^+ \rightleftharpoons N^*$ respectivamente. Según la figura 1.5.4, $E_1 - E_2 = \Delta H - \Delta H^*$, que es válido para cualquier posición relativa de los niveles, puesto que la entalpía H es función de estado. Si suponemos que las entropías de reacción en el estado fundamental y excitado son iguales y, dado que a presión y temperatura constantes $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln(K_{\text{eq}})$, siendo K_{eq} la constante de equilibrio, tenemos,

$$\log\left(\frac{K^*}{K}\right) = \frac{E_1 - E_2}{2.3RT} = \frac{N_A h \Delta\nu}{2.3RT} \quad (1.5.11)$$

Siendo $\Delta\nu = (E_1 - E_2)/h$, y para $N_A = 6.02 \times 10^{23}$, $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s, $R = 8.313$ J K⁻¹ mol⁻¹, $T = 293$ K, se tiene

$$pK^* = pK - 7.1 \cdot 10^{-14} \Delta\nu \quad (1.5.12)$$

De este modo que es posible saber si el estado fundamental es más básico o más ácido que el estado excitado, por los desplazamientos de los espectros de absorción y emisión de una de las especies involucradas en el equilibrio, respecto a la otra. Por ejemplo, un desplazamiento $\Delta\nu$ correspondiente a un corrimiento de 600 nm a 650 nm entre las bandas de absorción sería indicativo de una variación de unas 2.7 unidades de pK entre la acidez del estado fundamental y la del excitado.

Pasemos ahora a considerar cuál es el comportamiento de las poblaciones N^* y B^* si tenemos apagamiento de la fluorescencia de la especie N^* debido a la presencia de H_2O (consideración que se hace a la vista de los resultados obtenidos). En presencia de H_2O , N^* tendría

una vía más de desexcitación con constante cinética $k_Q[\text{H}_2\text{O}]$, de modo que en el estado estacionario,

$$-d[\text{N}^*]/dt = (k_N + k_Q[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{BN}})[\text{N}^*] - k_{\text{NB}}[\text{H}^+][\text{B}^*] - \epsilon_N[\text{N}]I_0 = 0 \quad (1.5.13)$$

$$-d[\text{B}^*]/dt = (k_B + k_{\text{NB}}[\text{H}^+])[\text{B}^*] - k_{\text{BN}}[\text{N}^*] - \epsilon_B[\text{B}]I_0 = 0 \quad (1.5.14)$$

donde k_Q es la constante de quenching para el proceso y las soluciones del sistema de ecuaciones anterior son,

$$[\text{B}^*] \propto (\epsilon_N k_{\text{BN}}[\text{N}] + \epsilon_B (k_N + k_Q[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{BN}})[\text{B}]) / ((k_N + k_Q[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{BN}})k_B + (k_N + k_Q[\text{H}_2\text{O}])k_{\text{NB}}[\text{H}^+]) \quad (1.5.15)$$

$$[\text{N}^*] \propto (\epsilon_N[\text{N}] + k_{\text{NB}}[\text{H}^+][\text{B}^*]) / (k_N + k_Q[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{BN}}) \quad (1.5.16)$$

Ahora k_Q es un parámetro libre más, deducible al ajustar intensidades de fluorescencia experimentales a este modelo.

Un planteamiento más general es el que considera equilibrio simultáneo de tres especies fluorescentes B^* , N^* , A^* , con apagamiento por agua para N^* (Figura 1.5.5).

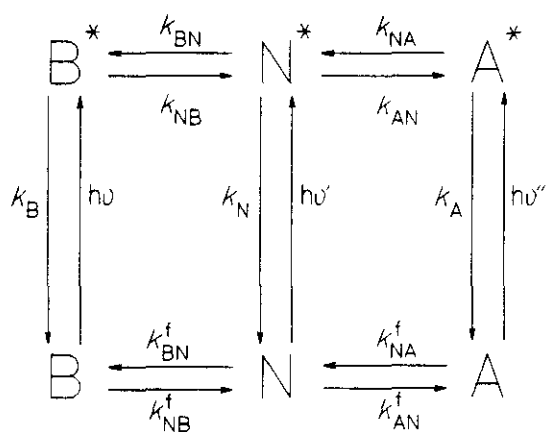


Figura 1.5.5 Esquema simplificado para un proceso ácido-base entre tres especies.

Las condiciones de estado estacionario serían,

$$-d[B^*]/dt = (k_B + k_{NB}[H^+])[B^*] - k_{BN}[N^*] - \epsilon_B[B]I_0 = 0 \quad (1.5.17)$$

$$\begin{aligned} -d[N^*]/dt = & -k_{NB}[H^+][B^*] + (k_N + k_{BN})[N^*] - \epsilon_N[N]I_0 + \\ & + k_{AN}[H^+][N^*] - k_{NA}[A^*] + k_Q[H_2O][N^*] = 0 \end{aligned} \quad (1.5.18)$$

$$-d[A^*]/dt = (k_A + k_{NA})[A^*] - k_{AN}[H^+][N^*] - \epsilon_A[A]I_0 = 0 \quad (1.5.19)$$

$$[B] + [N] + [A] = [M]_0 \quad (1.5.20)$$

$$K_{a1} = [B][H^+]/[N] \quad (1.5.21)$$

$$K_{a2} = [N][H^+]/[A] \quad (1.5.22)$$

siendo K_{a1} , K_{a2} las constantes de equilibrio para los procesos de protonación $B+H^+ \rightleftharpoons N$ y $N+H^+ \rightleftharpoons A$ respectivamente. Y sus soluciones vienen dadas por

$$[A] = -[M]_0[H^+]^2 / ([M]_0[H^+]10^{-pK_{a2}} - ([H^+] + 10^{-pK_{a1}})([H^+] + 10^{-pK_{a2}})) \quad (1.5.23)$$

$$[B] = [M]_0(1 - [A])10^{-pK_{a1}} / ([H^+] + 10^{-pK_{a1}}) \quad (1.5.24)$$

$$[N] = [M]_0 - [A] - [B] \quad (1.5.25)$$

$$[N^*] \propto \{ \epsilon_B[B]k_{NB}[H^+]X_A + \epsilon_N[N]X_AX_B + \epsilon_A[A]k_{NA}X_B \} / \quad (1.5.26)$$

$$\{ -k_{NB}k_{BN}[H^+]X_A + (k_N + k_{BN} + k_{AN}[H^+] + k_Q[H_2O])X_AX_B - k_{AN}k_{NA}[H^+]X_B \}$$

$$[B^*] \propto (\epsilon_B[B] + k_{BN}[N^*]) / X_B \quad (1.5.27)$$

$$[A^*] \propto (\epsilon_A[A] + k_{AN}[H^*][N^*]) / X_A \quad (1.5.28)$$

con $X_A = k_A + k_{NA}$, $X_B = k_B + k_{NB}[H^+]$, y $[H^+]$ es la solución de

$$[H^+]^3 \left(-1 / (K_{a1}K_{a2}) \right) + [H^+]^2 \left([H^+]_0 / (K_{a1}K_{a2}) - 1 / K_{a1} - 2[M]_0 / (K_{a1}K_{a2}) \right) + [H^+] \left([H^+]_0 / K_{a1} - 1 - [M]_0 / K_{a1} \right) + [H^+]_0 = 0 \quad (1.5.29)$$

En la figura 1.5.6 se muestra un ejemplo del comportamiento de B^* , N^* y A^* para un caso simulado concreto.

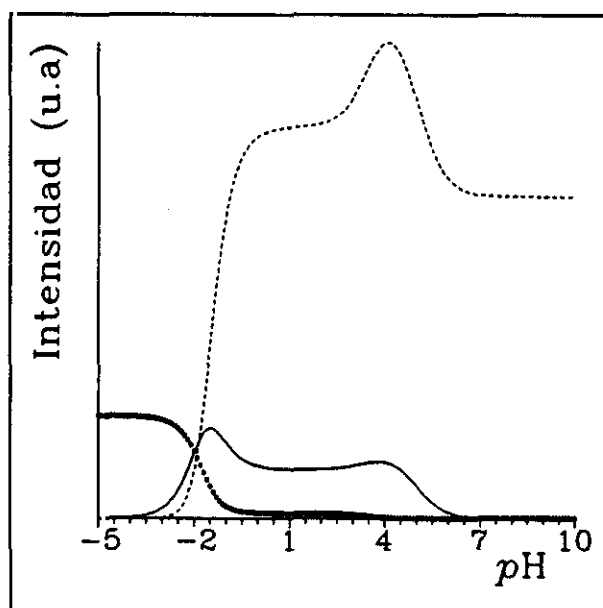


Figura 1.5.6 Comportamiento de $[B^*]$ (--), $[N^*]$ (—) y $[A^*]$ (*) según (1.5.26)-(1.5.28) para el caso $pK_{a1}=5$; $pK_{a2}=3$; $k_{BN}=8 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$; $k_{NB}=1 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $k_{NA}=10^{11} \text{ s}^{-1}$; $k_{AN}=10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $\epsilon_B=5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$, $\epsilon_N=10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$, $\epsilon_A=8 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$; $k_B=10^9 \text{ s}^{-1}$, $k_N=2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $k_A=5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$; $[M]_0=10^{-4} \text{ M}$; $k_Q=0 \text{ M}$.

●**Tiempos de vida:** Analicemos el comportamiento del tiempo de decaimiento del nivel excitado de una molécula cuando existen procesos ácido-base en el estado fundamental y en el excitado [LaBra79]. Consideremos el equilibrio $B + H^+ \rightleftharpoons N$ de la figura 1.5.1. Los decaimientos de fluorescencia de las especies B^* y N^* son proporcionales a la variación de sus poblaciones en el estado excitado y se describen según

$$-d[N^*]/dt = (k_N + k_{BN})[N^*] - k_{NB}[H^+][B^*] \quad (1.5.30)$$

$$-d[B^*]/dt = (k_B + k_{NB}[H^+])[B^*] - k_{BN}[N^*] \quad (1.5.31)$$

con las condiciones iniciales $[N^*]=[N^*]_0$, $[B^*]=0$ a $t=0$, el decaimiento de la fluorescencia a longitud de onda λ viene dado por

$$I_N(\lambda, t) = \alpha_1(\lambda)e^{-t/\tau_1} + \alpha_2(\lambda)e^{-t/\tau_2} \quad (1.5.32)$$

$$I_B(\lambda, t) = \beta_1(\lambda)e^{-t/\tau_1} + \beta_2(\lambda)e^{-t/\tau_2} \quad (1.5.33)$$

con

$$1/\tau_1, 1/\tau_2 = 1/2 \{ (X+Y) \pm [(Y-X)^2 + 4k_{BN}k_{NB}[H^+]]^{1/2} \} \quad (1.5.34)$$

$$\alpha_1(\lambda) = C_N(\lambda)[N]_0^* (X - 1/\tau_2)k_{FN} / (1/\tau_1 - 1/\tau_2) \quad (1.5.35)$$

$$\alpha_2(\lambda) = C_N(\lambda)[N]_0^* (1/\tau_1 - X)k_{FN} / (1/\tau_1 - 1/\tau_2) \quad (1.5.36)$$

$$-\beta_1(\lambda) = \beta_2(\lambda) = \beta(\lambda) = C_B(\lambda)k_{BN}[N]_0^* k_{FB} / (1/\tau_1 - 1/\tau_2) \quad (1.5.37)$$

donde $X = k_N + k_{BN}$ y $Y = k_B + k_{NB}[H^+]$, y $C_N(\lambda)$ y $C_B(\lambda)$ son los perfiles de emisión espectral normalizados a área unidad de las especies N y B respectivamente, (k_{FN} y k_{FB} son las constantes radiativas de N y B). Entonces, si no ocurre ningún otro proceso distinto a los considerados, tenemos las siguientes situaciones posibles:

-Si los dos estados B^* y N^* están desconectados ($k_{NB} = 0$, $k_{BN} = 0$) se mide un solo tiempo de vida en cada banda de fluorescencia, distintos entre sí (en principio) e independientes de $[H^+]$.

-Si los dos estados han conseguido el equilibrio cinético total antes de fluorescer (k_{NB} , $k_{BN} \gg k_N, k_B$), se mediría un solo tiempo de vida τ_2 (el mismo en cada banda), que depende de $[H^+]$ según (1.5.34), mientras que $\tau_1 = 0$ en todo el rango de pH.

-Si los dos estados no han conseguido establecer el equilibrio cinético total antes de fluorescer, entonces se obtienen dos tiempos independientes de λ y que varían con $[H^+]$ según (1.5.34).

Veamos más detenidamente el comportamiento de (1.5.34). τ_1 es siempre una función decreciente con $[H^+]$, mientras que τ_2 puede ser creciente o decreciente con $[H^+]$, pero siempre monótona. Calculemos los límites de τ_1 , τ_2 para $[H^+] \rightarrow 0$ y $[H^+] \rightarrow \infty$. Si $[H^+] = 10^{-pH}$ entonces,

$$\frac{1}{\tau_{1,2}} = \frac{1}{2} \{ (k_N + k_{BN} + k_B + k_{NB} 10^{-pH}) \pm ((k_B + k_{NB} 10^{-pH} - k_N - k_{BN})^2 + 4k_{BN}k_{NB} 10^{-pH})^{1/2} \} \quad (1.5.38)$$

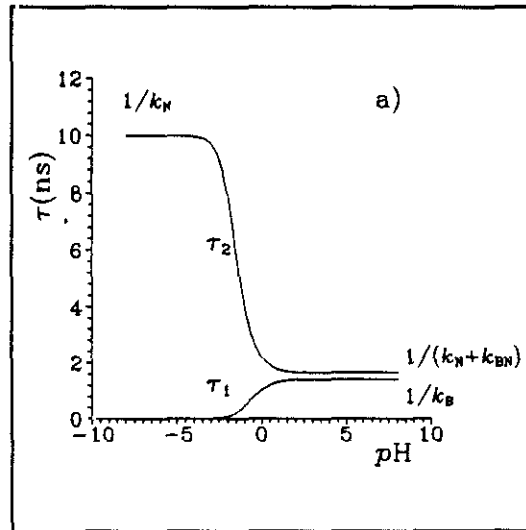
$[\tau_1, \tau_2]_{pH \rightarrow -\infty} = 0, 1/k_N$ respectivamente,

$$\begin{aligned} [\tau_1]_{pH \rightarrow \infty} &= 1/k_B \text{ si } k_B > k_N + k_{BN} \\ &= 1/(k_N + k_{BN}) \text{ si } k_B < k_N + k_{BN} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\tau_2]_{pH \rightarrow \infty} &= 1/(k_N + k_{BN}) \text{ si } k_B > k_N + k_{BN} \\ &= 1/k_B \text{ si } k_B < k_N + k_{BN} \end{aligned}$$

Se obtienen así dos tipos diferentes de comportamiento:

Para $k_B > k_N + k_{BN}$ el comportamiento es el que se muestra en la figura 1.5.7a, mientras que para $k_B < k_N + k_{BN}$ son posibles las dos situaciones dibujadas en la figura 1.5.7b y c, dependiendo de los valores relativos de k_N y k_B .



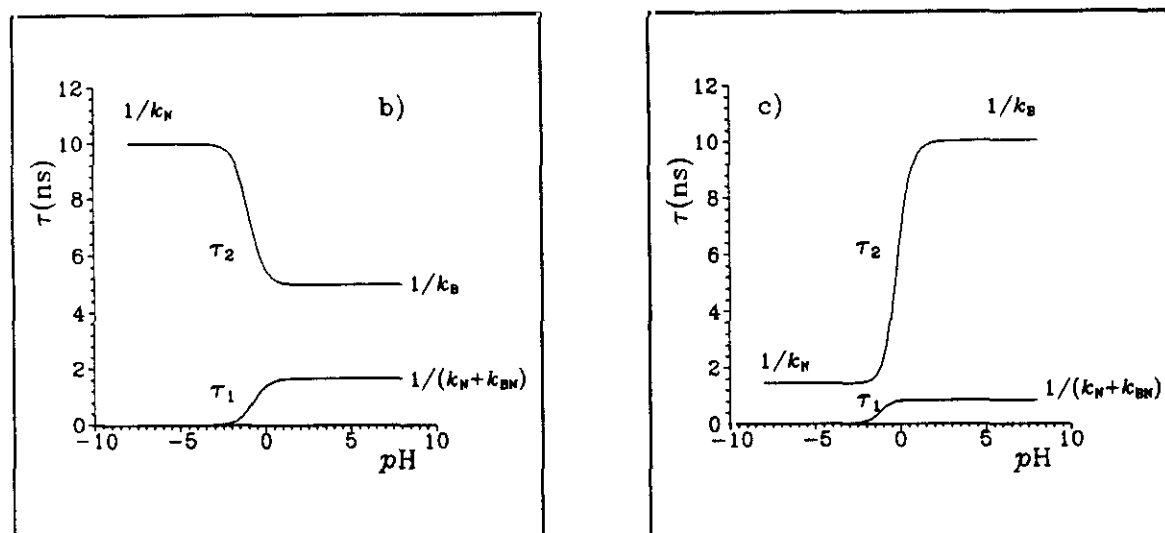


Figura 1.5.7. Comportamientos de τ_1, τ_2 de 1.5.38.

- a) $k_B = 7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_N = 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_{BN} = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} = 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$;
 b) $k_B = 2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_N = 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_{BN} = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} = 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$;
 c) $k_B = 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_N = 7 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_{BN} = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} = 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

Por tanto, τ_1 empieza siempre en 0, τ_2 en $1/k_N$ y ambos terminan en $1/k_B$ o $1/(k_N + k_{BN})$, dependiendo del valor relativo de k_B respecto de $k_N + k_{BN}$. Las constantes cinéticas de equilibrio pueden calcularse [LaBra79], porque para $pH \rightarrow \infty$ ($[H^+] \rightarrow 0$) el decaimiento de la forma N^* , según (1.5.32) es monoexponencial con tiempo $1/(k_N + k_{BN})$ y para $pH \rightarrow -\infty$ ($[H^+] \rightarrow \infty$, k_{BN} despreciable) es de nuevo monoexponencial con tiempo $1/k_N$. De esta forma k_N , k_{BN} y k_B pueden ser calculados directamente de las medidas de decaimientos de la forma N a $[H^+]$ muy alta y muy baja, y del ajuste de τ_1 y τ_2 en todo el rango de $[H^+]$ se obtiene k_{NB} .

Si la fluorescencia de la forma N^* se ve reducida por la presencia de H_2O , con una constante de apagamiento k_Q (situación que tratamos a la vista de los resultados experimentales), entonces $X = k_N + k_{BN} + k_Q[H_2O]$. El comportamiento límite de τ_1 y τ_2 vendría dado por:

$$[\tau_1, \tau_2]_{pH \rightarrow -\infty} = 0, 1/(k_N + k_Q[H_2O]) \text{ respectivamente,}$$

$$\begin{aligned} [\tau_1]_{pH \rightarrow \infty} &= 1/k_B \text{ si } k_B > k_N + k_Q[H_2O] + k_{BN} \\ &= 1/(k_N + k_Q[H_2O] + k_{BN}) \text{ si } k_B < k_N + k_Q[H_2O] + k_{BN} \end{aligned}$$

$$[\tau_2]_{pH \rightarrow \infty} = 1/(k_N + k_Q[H_2O] + k_{BN}) \text{ si } k_B > k_N + k_Q[H_2O] + k_{BN}$$

$$= 1/k_B \text{ si } k_B < k_N + k_Q[H_2O] + k_{BN}$$

1.6 Precedentes

Los estudios previos existentes sobre heterociclos de Nitrógeno que contengan la variedad sulfamida se resumen en [ArGo88]. Estos estudios, en lo que a nosotros nos atañe, se refieren esencialmente a discusiones sobre acidez en el estado fundamental, tautomerismo y los estudios han sido realizados esencialmente en Agua y Dimetilsulfóxido. Respecto al estado excitado hay cierta falta de información.

Las características de los 2,2-Dióxidos de Aminopirido[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazinas y de los 2,2-Dióxidos de Pirazino[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazinas son muy análogas. La presencia del grupo SO₂ confiere propiedades ácidas a estos derivados [ArGo88], [GoPa88], [GoHe88], [GoPa84], [GoOch86]. Valores típicos en agua son $pK_a = 2-5$ [GoPa84]. La zona típica de la primera banda de absorción en 2,2-Dióxidos de Pirazino[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazinas disustituidos en 6- y 7-, está en 300-400 nm y experimenta grandes cambios en la intensidad con la polaridad del solvente, indicando con ello una fuerte interacción del estado fundamental con el medio [CaMa90]. El tautomerismo prototrópico ha sido estudiado en soluciones mediante espectros de absorción y análisis de RMN ¹³C-, ¹⁵N- y ¹H- y en estado sólido con cristalografía de Rayos X ([GoPa88], [GoPa84], [CaMa90], [AlGo90], [GoOch86]). En principio, en los 2,2-Dióxidos de Pirazino[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazinas disustituidos en posiciones 6- y 7- es posible la existencia de tautomerismo en las posiciones 3-NH, 1-NH, y 8-NH. Los estudios de RMN descartan la posibilidad del tautómero 3-NH. El tautómero 1-NH existe en estado sólido y en la mayoría de los solventes, mientras que, dependiendo del sustituyente en posición 6-, 7-, prevalece o no el tautómero 8-NH en agua. Los estudios de fotoestabilidad en los 2,2-Dióxidos de Pirazino[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazinas disustituidos en posiciones 6- y 7- han sido realizados bajo irradiación con lámpara de Hg en soluciones oxigenadas y en soluciones desoxigenadas con desactivadores de tripletes (2-4-hexadieno), con medidas de la eficiencia de fotólisis por variación en la intensidad de la absorción [CaMa90] o de la eficiencia cuántica de fotólisis. La naturaleza del sustituyente en posición 6- y 7- es determinante para la fotoestabilidad de la molécula. En soluciones

oxigenadas o en soluciones desoxigenadas con desactivadores de triplete, no se observa fotólisis, lo cual es un claro indicio de que la fotorreacción se produce a partir del primer estado excitado triplete.

Estudios específicos sobre los compuestos que aquí nos ocupan se encuentran en [AlGo90] (Familia M: M1: 2,2-Dióxido de 4-Amino-7-Fenil-8*H*-Pirazino[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazina; M2: 2,2-Dióxido de 4-Amino-6-Fenil-8*H*-Pirazino[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazina; M3: 2,2-Dióxido de 4-Amino-8*H*-Pirazino[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazina) y [GoOch86] (Familia N: N1: 2,2-Dióxido de 4-Amino-1,7-Dimetilpirido[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazina; N2: 2,2-Dióxido de 4-Amino-7,8-Dimetilpirido[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazina). [AlGo90] estudia en la familia M, las especies moleculares predominantes en agua a distintos *pH*, a través de los espectros de absorción en el visible. En agua se identifican dos especies neutras, correspondientes a los tautómeros 1-NH, 8-NH. La aparición del tautómero 1-NH se identifica con una banda de absorción entre 340 y 370 nm, mientras que la del 8-NH con una a 400 nm. Dicha asignación ha sido ya propuesta anteriormente [GoPa84]. El equilibrio tautomérico depende en gran parte del sustituyente en posición 6-, 7-. La formación del catión ocurre a *pH* alto, debido a la baja basicidad de estas moléculas, y el protón se sitúa preferentemente en posición N-3. La protonación desplaza además el equilibrio tautomérico hacia H-8 en el caso de los 6-, 7- Fenil, mientras que en forma neutra predomina la forma tautomérica 1-NH. Respecto a los compuestos de la familia N [GoOch86], han sido determinados los espectros de absorción y los valores de *pK_a* en agua. Nuevamente pueden diferenciarse los tautómeros por las bandas de absorción. La sustitución en N-1 conlleva absorción en 320 nm y en N-8 en 360 nm. El derivado 8-Metil es menos básico que el derivado 1-Metil.

Capítulo 2

Espectroscopía: Materiales, equipos y tratamiento de datos

2.1 Materiales

●**Compuestos:** Los compuestos estudiados han sido sintetizados por el grupo de investigación de la Dra. Pilar Goya¹. La pureza de los compuestos era de calidad microanalítica, fueron utilizados sin purificaciones ulteriores y se mantuvieron aislados de la luz y humedad ambiental durante el período de estudio. La síntesis de los compuestos ha sido publicada en [AlGo90], [GoOch86].

Se han estudiado dos familias de compuestos distintas: Tres derivados de 2,2-Dióxidos de Pirazino[2,3-c]-1,2,6-Tiadiazinas (Figura 2.1.1) y dos de 2,2-Dióxidos de Pirido[2,3-c]-1,2,6-Tiadiazinas (Figura 2.1.2).

En todas las determinaciones se emplearon siempre disoluciones nuevas, preparadas a partir del sólido cristalino. El material de vidrio utilizado para la preparación y utilización de las disoluciones era lavado previamente con agua bidestilada en baño ultrasónico y desecado en horno.

¹Instituto de Química Médica (C.S.I.C). Juan de la Cierva 3, E-28006, Madrid .

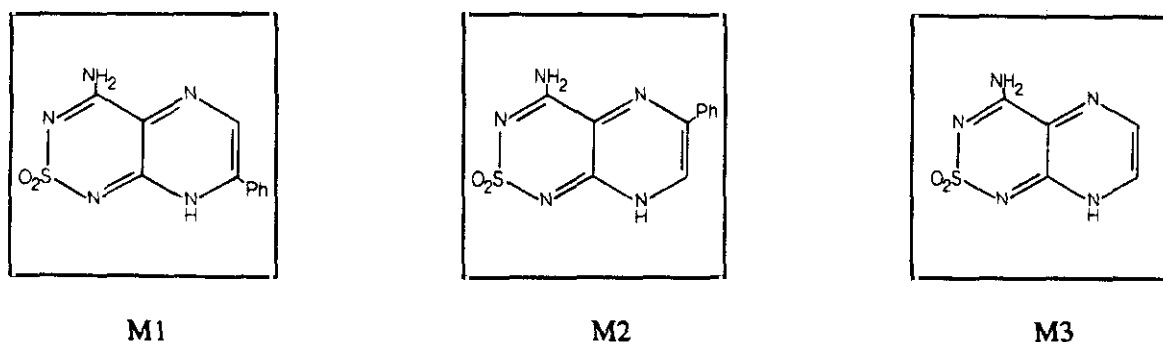


Figura 2.1.1 Fórmulas estructurales de los compuestos estudiados.

M1: 2,2-Dióxido de 4-Amino-7-Fenil-8*H*-Pirazino[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazina

M2: 2,2-Dióxido de 4-Amino-6-Fenil-8*H*-Pirazino[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazina

M3: 2,2-Dióxido de 4-Amino-8*H*-Pirazino[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazina

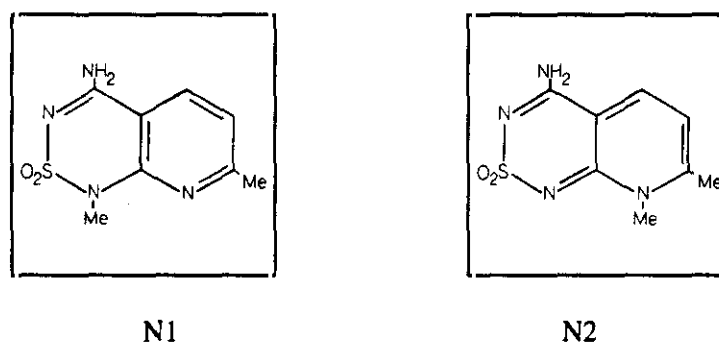


Figura 2.1.2 Fórmulas estructurales de los compuestos estudiados.

N1: 2,2-Dióxido de 4-Amino-1,7-Dimetilpirido[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazina

N2: 2,2-Dióxido de 4-Amino-7,8-Dimetilpirido[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazina

● **Solventes:** Los solventes utilizados han sido DMSO (Dimetilsulfóxido) y acetonitrilo (Merck, calidad Uvasol (máximo contenido en agua 0,3%). Estos solventes fueron elegidos por sus altos momentos dipolares [ChaTre63], por sus propiedades básicas [TaGu69], [KamTa76], [CoKol57], [SchläScha60], [CaGo90], [TaKam76], [TaKam79] y por la relativamente alta solubilidad que en ellos presentaban los compuestos en estudio.

● Ácidos y bases: Como reactivo básico se utilizó una disolución de amoníaco en agua (Carlo Erba, calidad de análisis, riqueza:25% en peso), tanto en DMSO como en acetonitrilo. Se utilizó una disolución de ácido clorhídrico en agua (Carlo Erba, calidad de análisis, riqueza:37% en peso) en DMSO y ácido perclórico en agua (Carlo Erba, calidad de análisis, riqueza:60% en peso) en acetonitrilo, como agentes acidificantes. Las soluciones neutralizantes se hicieron en agua tetradestilada, en concentraciones tales que las adiciones con micropipeta necesarias para llegar a las formas límite no supusieran más de un 10% de contenido en agua para la disolución. Los ácidos y bases mencionados se disocian fuertemente en ambos solventes [KolBru61], [KolRe61], [ChaTre63].

● Estándar de eficiencias cuánticas: Un buen resumen sobre medidas de eficiencias cuánticas se encuentra en [DeCros71]. Nosotros elegimos el método de comparación con un estándar. Como patrón empleamos Sulfato de Quinina en H_2SO_4 1N [DeCros71], por tener su absorción y fluorescencia en una zona cercana a la de nuestros compuestos. El H_2SO_4 utilizado fue de calidad de análisis (Carlo Erba, 98%) y el Sulfato de Quinina (Aldrich, 99,9% de riqueza) fue purificado y recrystalizado en agua hasta obtener el sólido en forma de agujas. Las disoluciones patrón se conservaron en contenedores de Pyrex, dado que el Sulfato de Quinina se absorbe en el vidrio blando. Más información sobre el uso del Sulfato de Quinina como estándar en este tipo de determinaciones, puede encontrarse en [DeCros71] y [VeMi].

2.2 Equipos instrumentales

Las técnicas utilizadas en nuestras determinaciones espectroscópicas son estándar y bien conocidas. [Pa68] da una información completa sobre las técnicas clásicas de medida.

● Absorción: Los espectros de absorción visible-UV fueron realizados en un espectrofotómetro de doble haz (Kontron Uvikon 860) con las siguientes características instrumentales:

Luz dispersa: a 220 nm 0.05%T (medida con NaI, 10 gr/l).

a 340 nm 0.01%T (medida con NaNO_2 , 50 gr/l).

Planitud de la línea base: ± 0.001 en absorbancia.

Ruido: 0.00005 en absorbancia (a absorbancia 0) a 580 nm.

0.0001 en absorbancia (a absorbancia 0) a 254 nm.

Estabilidad: < 0.0004 abs/hora a absorbancia 0.

Precisión: 0.002 en absorbancia a absorbancia 1.0, 0.02 nm. Comprobación de la calibración según el método descrito en el apartado 2.4.

Calibrado espectral: Con cristal de Holmio.

Para el análisis numérico de las series de absorción es necesario conocer con exactitud el error espectrofotométrico. Dicha calibración se hizo según se describe en [Wer62] y en el apartado 2.4, utilizando Dicromato Potásico ($K_2Cr_2O_7$) en H_2SO_4 0.01 N, y se obtuvo un error del 4% en absorbancia.

●Fluorescencia, eficiencias cuánticas y excitación: Estas medidas se realizaron en un espectrofluorímetro Perkin Elmer MPF-44E de geometría a 90° . La excitación se hizo con lámpara de Xenon y la detección con un fotomultiplicador Hamamatsu R-928.

●Tiempos de vida: Una recopilación de las técnicas más frecuentes empleadas en la medida de tiempos de vida de niveles excitados, junto con los métodos de análisis numérico de datos, puede encontrarse en [De83]. Nuestras medidas se realizaron mediante el procedimiento de recuento de fotones (Single Photon Counting) [O'Conn84]. La excitación se hizo mediante una lámpara pulsada de hidrógeno (1ns anchura de pulso, riqueza del hidrógeno 99.999%). La detección se realizó mediante un espectrómetro de fluorescencia con resolución temporal en la escala de nanosegundos PRA 3000, dotado de un sistema fotomultiplicador refrigerado, modelo 1551 PRA. Para la excitación se utilizó monocromador y, filtros de banda o corte, o monocromador para el análisis de la emisión. Los datos se almacenaban en un analizador óptico multicanal (OMA) Tracorn Northern TN-1750 conectado a un ordenador PDP 11/03 donde se realizaba el análisis de datos mediante software estándar de PRA.

2.3 Procedimiento experimental

●Serie de absorción: Se prepararon disoluciones del ácido y la base correspondiente en agua tetradestilada, a diversas concentraciones. Partiendo de la disolución de compuesto neutra se efectuaron adiciones con una micropipeta (Gilson 2-10 μ l o 20-200 μ l) de las disoluciones de ácido o base correspondientes hasta llegar a la forma límite en absorción. La concentración de las

disoluciones de ácido y base se calcularon y prepararon de modo que no se superara un cambio de un 10% en volumen la naturaleza del solvente por adición de agua, antes de alcanzar la forma límite.

En todas las determinaciones se utilizaron cubetas de cuarzo. La cubeta de referencia contenía siempre el solvente puro. Los espectros de absorción se realizaron a densidad óptica del orden de 0.5, con objeto de poder utilizar series comparables con las de fluorescencia. Los espectros fueron registrados con una precisión en longitudes de onda de 2 nm, a una velocidad de 100 nm/min y almacenados digitalmente.

●Series de fluorescencia: Siguiendo la sistemática de los espectros de absorción, se llegó a las formas límites en fluorescencia por adición de ácido o base. Se midió igualmente a densidad óptica < 0.5 . La anchura de banda de la excitación era de 2 nm y de 4 nm para el análisis. La excitación se hizo en los dos primeros puntos isobésticos de las series de absorción. Se comprobó que la estabilidad temporal de la lámpara era buena, pudiéndose así operar en modo energía o cociente indistintamente (registro de la intensidad de fluorescencia o registro de la intensidad de fluorescencia dividido por la intensidad de la lámpara a la longitud de onda de excitación, respectivamente). El registro de los espectros se hizo en un registrador x-t. Dichos espectros fueron posteriormente digitalizados, interpolados mediante segmentos bicuadráticos y corregidos con la respuesta espectral del sistema. La respuesta espectral entre 300-600 nm se determinó mediante un contador cuántico de Rodamina-B en Etilenglicol (8 gr/l), [Mel61], [WeTea57], [Yguer68]) y un difusor (MgO), según el método descrito en [Pa68].

●Excitación: Una vez alcanzada cada una de las formas límite, tanto en absorción como en fluorescencia, se procedía a medir el correspondiente espectro de excitación. Las densidades ópticas utilizadas eran < 0.1 , para obtener un espectro comparable con el de absorbancia, según se recomienda en [Pa68]. Operando en modo cociente, los registros se obtenían ya corregidos al espectro de la lámpara. A $250 \text{ nm} < \lambda < 300 \text{ nm}$, la solución de Rodamina-B en Etilenglicol (8 gr/l), funciona peor como contador cuántico, debido a efectos de autoabsorción, y es necesario hacer una corrección extra, registrando la emisión a 45° de la propia Rodamina-B en el lugar de la muestra, dividida por la intensidad de la lámpara. De este modo se obtiene una función que indica cuánto se desvía la Rodamina del perfil de un contador cuántico. Se trabajó con precisiones entre 6 y 10 nm. Teniendo en cuenta esta corrección y operando en modo cociente, los registros de

espectros obtenidos son directamente comparables con los de absorción correspondientes.

●**Eficiencias cuánticas:** Entre los diversos métodos utilizados para medidas de eficiencias cuánticas [DeCros71], se eligió el de medida en disoluciones diluidas con comparación con un estándar de fluorescencia. Con este método se obtiene la eficiencia cuántica de la muestra (ϕ_m), conocida la eficiencia cuántica del estándar ϕ_s , integrando los espectros de fluorescencia resultantes al excitar el estándar y la muestra a λ_s y λ_m respectivamente. Si A_{λ_s} y A_{λ_m} son las absorbancias a las longitudes de onda de excitación del estándar y de la muestra, n_s , n_m los índices de refracción del estándar y la muestra, S_s y S_m las áreas de los espectros de fluorescencia corregidos e $I(\lambda_s)$, $I(\lambda_m)$ las intensidades de la luz excitadora en cada longitud de onda de excitación, la eficiencia cuántica de la muestra viene dada por [DeCros71],

$$\phi_m = \phi_s \left[\frac{A_s(\lambda_s)}{A_m(\lambda_m)} \right] \left[\frac{I(\lambda_s)}{I(\lambda_m)} \right] \left[\frac{n_m}{n_s} \right]^2 \left[\frac{S_m}{S_s} \right] \quad (2.3.1)$$

La precisión fue la de los espectros de fluorescencia (4 nm). Las absorbancias utilizadas fueron < 0.1 y se aplicó el tratamiento de interpolación y corrección espectral utilizado para los espectros de fluorescencia, tanto para la muestra como para el estándar y la integración necesaria en (2.3.1) se realizó por el método de Simpson. Los índices de refracción necesarios para el cálculo de ϕ_m según (2.3.1) se encuentran en [Hand73] ($n_{\text{DMSO}} = 1.4770$, $n_{\text{acetonitrilo}} = 1.3442$, $n_{\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{ N})} = 1.339$). En los casos en que el estándar utilizado y las distintas especies de los compuestos estudiados no absorban en la misma zona, es necesario excitar en distintas longitudes de onda. Para tener en cuenta la distinta intensidad de la lámpara en esos casos, se operó en modo cociente. La excitación se hizo siempre en el primer máximo de absorción de la muestra y sobre disoluciones en forma límite tanto en absorción como en fluorescencia.

●**Tiempos de vida:** La lámpara de hidrógeno estaba pulsada a 40 Mhz, de modo que se tomaban los registros a 400 cuentas s^{-1} aproximadamente, para trabajar en condiciones de no apilamiento. Los registros se hicieron sobre 256 canales y en una escala temporal de ~ 0.2 ns/canal, con objeto de garantizar valores de intensidad de al menos 1/3 respecto al máximo, al final de los 256 canales y obtener así un buen rango de decaimiento. Se acumulaban del orden de 20.000 cuentas en el máximo tanto para la lámpara (10.000 antes y 10.000 después de medir la muestra), como para la muestra. Con esta sistemática se pretende minimizar los posibles efectos

de deriva temporal en la lámpara. El registro temporal de la lámpara era obtenido a la longitud de onda de excitación sobre un medio dispersor (suspensión diluida de leche o Ludox en agua). En los casos de muestras con dos bandas de fluorescencia se aislaban las bandas con un monocromador o filtros de corte o de banda ancha. Las densidades ópticas utilizadas fueron siempre < 0.5 . El error para una sola medida viene dado por parámetros estadísticos de ajuste del decaimiento a una suma de exponenciales con diferentes amplitudes y tiempos de decaimiento. El método de ajuste tiene en cuenta el perfil temporal de la emisión de la lámpara, obteniendo el decaimiento real de la fluorescencia de la muestra por deconvolución de dicho perfil de la lámpara con el perfil de decaimiento medido.

Todas las medidas espectroscópicas se realizaron a temperatura ambiente (22°C).

2.4 Análisis y tratamiento de datos

Calibración del espectrofotómetro y análisis de especies

El test efectuado para determinar la precisión de nuestro espectrofotómetro está basado en [Wer62]. Supongamos una sustancia de la que es conocido que sólo existe una especie molecular en disolución. Haciendo una serie de espectros de absorción a distintas concentraciones encontraríamos que son proporcionales unos a otros a toda longitud de onda, siendo la concentración el factor de proporcionalidad ($A = \epsilon \cdot [c] \cdot L$, L idéntica para toda la serie). Expresado de otra forma, si consideramos la colección de espectros como una matriz (matriz de absorbancias), en la que cada fila es un espectro (absorbancia a cada longitud de onda), y por tanto cada columna es la absorbancia de cada disolución a una longitud de onda dada, dicha matriz debería tener rango 1, ya que podemos considerar cada espectro como un vector de un espacio lineal, y al diluir se obtienen espectros (vectores) proporcionales unos a otros, con lo cual en la matriz de absorbancias sólo habrá un vector linealmente independiente y por tanto será de rango 1. En [MeHa88] se describen diferentes métodos para hallar el número de vectores independientes que hay en la matriz de absorbancias (no cuadrada en general) a través del cálculo del rango de otra matriz asociada a ella (cuadrada).

Nosotros hemos elegido el método de Simonds [Si63], basado en la determinación sucesiva

de los autovalores de la matriz varianza-covarianza asociada a la matriz de absorción. El método garantiza que los autovalores van siendo hallados en orden decreciente de contribución de sus autovectores a los espectros, de forma que puede decidirse con cuántos autovalores (y por tanto autovectores) se reproduce la colección de datos conocido el error espectrofotométrico y saber así cual es el número de especies mínimo que hay en la disolución. El programa fue escrito en BASIC y se estructuró siguiendo los pasos descritos en [Si63].

Para determinar el error espectrofotométrico de nuestro aparato hemos seguido el método empleado por G.Wernimont [Wer62]. Se preparó una disolución de $K_2Cr_2O_7$ en una disolución H_2SO_4 0.01 N en agua de 90 mg/l de concentración. En estas condiciones es conocido que sólo hay una especie molecular en disolución y se obtuvo una serie de espectros reduciendo la concentración inicial. Utilizando estos datos en el programa de análisis de especies se fue estimando un error espectrofotométrico cada vez mayor, siendo 4‰ el primer valor para el que el rango de la matriz fue 1. La precisión de nuestro aparato está entonces dentro de la recomendada por Leggett [Le85] para la obtención de datos de absorbancia que vayan a ser utilizados en el programa SQUAD para la determinación de constantes de formación.

Determinación de pK_a . Programa SQUAD

De los programas de uso extendido utilizados para el cálculo de constantes de formación [MeHa88], nosotros hemos elegido el denominado SQUAD (Stability Quotients from Absorbance Data). Este programa está diseñado para calcular los mejores valores para las constantes de formación β de complejos formados por asociación de, a lo sumo dos metales y dos ligandos y protones o iones OH^- . El método empleado para el cálculo es un ajuste no lineal por mínimos cuadrados entre las series experimentales de espectros de absorción de soluciones creadas con distintas composiciones de las especies involucradas en los equilibrios y los espectros de absorción creados por el modelo para las constantes de formación β propuestas y haciendo uso de las concentraciones totales experimentales de metales, ligandos y protones. Una completa descripción de la estructura del programa, subrutinas empleadas, algoritmos utilizados y listado del programa en FORTRAN puede encontrarse en [Le85], (ver Apéndice A).

Debido al diseño interno del programa y dado que estamos trabajando en soluciones no acuosas, hemos considerado la molécula como metal y se ha especificado la presencia de protones como si fueran ligandos. Dado que el análisis de especies nunca sugirió más de dos especies

coexistiendo, hemos tratado siempre complejos de la forma M_mL_n ($m=n=1$). El programa trabaja con un máximo de 25 espectros y 40 longitudes de onda. Con este número de datos se pudo describir con suficiente resolución nuestras series de absorción. En nuestro caso, las series de acidificación se trataron como formación del complejo BH, con B metal y H^+ ligando, y las series de basificación como formación de BH y BaseH, siendo aquí "Base" la base añadida para quitar protones a las moléculas. Como los ácidos y base utilizados son fuertes en estos solventes, se consideraron totalmente disociados, de forma que la concentración de protones añadida era la de ácido y al pK de formación de la reacción $Base + H^+ \rightleftharpoons BaseH$ se le dieron valores muy negativos. Al disponer siempre de las formas límite en los espectros de absorción, se pudieron calcular los coeficientes de extinción molar de las especies B, BH, dividiendo el espectro límite de cada serie por la concentración total de moléculas y utilizarlo como dato fijo en el programa para comprobar la consistencia del cálculo con los que consideraban los coeficientes de extinción molar ϵ desconocidos. En todas las series de absorción se obtuvo una diferencia $< 5\%$ para ϵ y β entre una y otra forma de cálculo. En algunos casos se observó la aparición de una tercera especie ácida A ($N + H^+ \rightleftharpoons A$), resultante de la protonación de la especie neutra N. Estos equilibrios se trataron de forma análoga ($N + H^+ \rightleftharpoons NH$) a los de formación de la especie neutra ($B + H^+ \rightleftharpoons BH$).

Con objeto de verificar y establecer la fiabilidad y potencia de SQUAD, se han efectuado diferentes pruebas o precálculos que detallamos a continuación:

1. Simulación de equilibrios ácido-base:

Se construyó un conjunto de espectros $A_{i,k} = \sum_{j=1}^n \epsilon_{j,k} [c]_{i,j} L$ para $n=2$ y 3, (correspondientes a un equilibrio del tipo $B + H^+ \rightleftharpoons BH$ y este más $B + 2H^+ \rightleftharpoons BH_2^+$) con coeficientes de extinción molar tipo gaussiano para cada especie y constantes de formación conocidas. Especificando cada uno de esos modelos a SQUAD se encontró convergencia con una precisión en las constantes de equilibrio (pK_a) del 5‰ para el primer equilibrio y 10% de error para el segundo y un error $< 1\%$ en la determinación de los coeficientes de extinción molar.

2. Adición de ruido:

Se añadió ruido en intensidad a los espectros, hasta un 5% (en nuestro espectrofotómetro era del 4‰), sin que esto se reflejara en el error en pK_a en más de un 5‰, ni se incrementara el error en los coeficientes de extinción molar en más de un 1%.

3. Tolerancia al error en las estimaciones de las concentraciones:

Para un equilibrio del tipo $B + H^+ \rightleftharpoons BH$, una indeterminación del 20% en la concentración total de protones $[H^+]_0$ conduce a un error del 8% en la estimación del pK_a y del

1% en los coeficientes de extinción molar. Errores del 10% en las determinaciones de la concentración total de moléculas B_0 , afectan en un 3% a la determinación de los pK_a , pero afectan un 10% a los coeficientes de extinción molar.

4. Test a la distinguibilidad de cambios en los espectros:

Se simuló un caso extremo en el que los coeficientes de extinción molar de dos especies en equilibrio fueran dos bandas gaussianas de igual intensidad, pero desplazadas 2 nm entre sí (los espectros de absorción se digitalizaron cada 2 nm). La precisión lograda en la determinación del pK_a fue del 5%.

5. Test al método de ajuste NNLS o MR:

No se encontró diferencia al ajustar con el método de mínimos cuadrados no negativos (Non Negative Linear Least Squares, NNLS) o el de regresión múltiple (Multiple Regression, MR). Para el ajuste de datos experimentales se usó siempre NNLS.

Determinación de pK_a^* y constantes cinéticas

El ajuste de las series de fluorescencia en estado estacionario a las ecuaciones (1.5.15) y (1.5.16) (en el caso de existencia de dos especies) o a (1.5.26-28) (en el caso de tres especies) permite determinar las constantes cinéticas del estado excitado (k_{BN} , k_{NB} , k_{NA} , k_{AN}), y por tanto los pK_a^* , conocidos $[M]_0$, $[H^+]_0$, k_A , k_B , k_N y pK_{a1} , pK_{a2} . k_A , k_B , k_N y k_{BN} , k_{NA} pueden determinarse del estudio del comportamiento de los tiempos de vida descrito en el apartado 1.5 y pK_{a1} , pK_{a2} según el apartado 2.4. En nuestros resultados los casos con tres especies pudieron ser tratados como equilibrios separados, de modo que los ajustes se realizaron siempre a (1.5.15) y (1.5.16) y se pudieron obtener por separado k_B , k_N , k_{BN} , k_{NB} y pK_{a1} de la protonación de la especie B y k_A , k_N , k_{AN} , k_{NA} y pK_{a2} de la protonación de la especie N.

En el caso de existencia de apagamiento (quenching) de la fluorescencia por la presencia de H_2O , puede también determinarse la constante de apagamiento k_Q . Los ajustes se hicieron utilizando los valores en los máximos de cada banda de fluorescencia.

Determinación de tiempos de vida

La determinación de tiempos de vida se ha efectuado a través del estudio de la variación de los tiempos de vida con el pH según se describe en el apartado 1.5. En el caso de existencia de tres especies los resultados experimentales han podido ser tratados como dos equilibrios separados, por lo que no ha sido necesario extender el tratamiento realizado para dobles tiempos de vida al caso

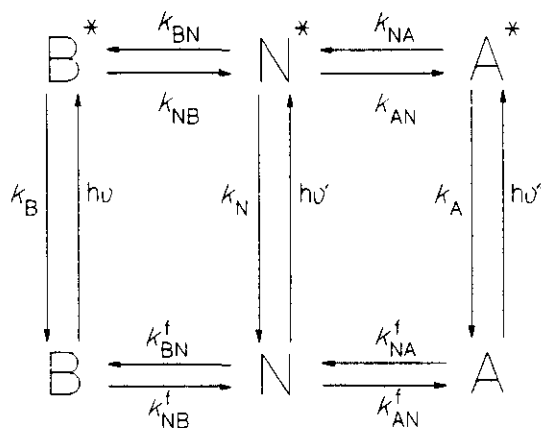
de existencia de decaimientos triexponenciales. Por tanto, el estudio de los valores de los tiempos τ_1 , τ_2 a diferentes pH , proporciona los valores de k_B , k_N y k_{BN} para el equilibrio de protonación de B y de k_A , k_N y k_{NA} para el equilibrio de protonación de N.

Capítulo 3

Resultados espectroscópicos

3.1 Resultados espectroscópicos para la familia M [WeiGue92]

Los derivados de esta familia han mostrado comportamiento ácido-base en el estado fundamental y en el estado excitado. Se han detectado tres especies distintas, básica (B), neutra (N) y ácida (A). A la hora de interpretar los resultados obtenidos, es útil tener en cuenta el esquema 3.1.I. Dicha configuración explica convenientemente los resultados obtenidos, siendo decisivo el tipo de solvente utilizado para la aparición o no de la especie A.



Esquema 3.1.I Esquema de procesos ácido-base propuesto para la familia M.

3.1.1 Espectros de absorción y pK_a :

Se realizaron las series de absorción según se describió en el apartado 2.3. Las diferentes series de absorción para M1, M2, M3 en DMSO y acetonitrilo se encuentran en las figuras 3.1.1 a 3.1.6, al final de este apartado.

La disolución del sólido, tanto en DMSO como en acetonitrilo, presenta una mezcla de las especies B y N, de forma que es necesario acidificar o basificar para conseguir aislar la forma N y B, respectivamente. Una vez alcanzada la forma N, una posterior acidificación permite llegar a la forma A, en acetonitrilo. En la serie de acidificación que pasa de la disolución neutra (y por tanto con coexistencia de B y N) a tener sólo A, es conveniente protonar toda la especie B en la primera adición de ácido, con objeto de alcanzar pronto el equilibrio $N \rightleftharpoons A$ y poder llegar a la forma límite A sin haber cambiado excesivamente la naturaleza del solvente.

Se pueden comentar algunos tipos de comportamientos generales y se han resumido los principales resultados de absorción de esta familia en DMSO y acetonitrilo en la tabla 3.1.I. En ella se muestran la longitud de onda en el primer máximo de absorción de las distintas especies, coeficientes de extinción molar en esos máximos, posición de los puntos isobésticos y valores de pK_a calculados mediante el programa SQUAD.

Las diferentes especies tienen bandas de absorción S_0-S_1 a distintas longitudes de onda, según se indica en la tabla 3.1.I. Los espectros completos de absorción de las formas límite de los distintos compuestos, en los dos disolventes en cuestión, pueden contemplarse en las figuras 3.1.1c, 3.1.2c y 3.1.3c, así como en las figuras 3.1.4d, 3.1.5d y 3.1.6d. En las series de acidificación y basificación se mantienen claramente los puntos isobésticos, a las longitudes de onda indicadas en la tabla 3.1.I. Se observa, como comportamiento general, que la primera banda de absorción asociada a la especie N se encuentra a longitudes de onda más cortas que la correspondiente a la especie B, con separaciones típicas entre ambas de unos 60 nm. Tanto la forma B como la N presentan coeficientes de extinción molar en el primer máximo de absorción en el rango 10^3 - 10^4 mol⁻¹ l cm⁻¹ y no presentan grandes variaciones en la intensidad del máximo al cambiar de DMSO a acetonitrilo, salvo para el compuesto M2. Los coeficientes de extinción molar de las bandas asociadas a la especie A, que aparece sólo en acetonitrilo, son menores que los de la N y están situadas de 70 a 90 nm más al rojo. En acetonitrilo se observa un pequeño corrimiento al azul (4 nm) de la primera banda de absorción de la especie B a medida que se va

basificando. En DMSO este efecto sólo se observa en el compuesto M2 siendo el corrimiento de 6 nm hacia el rojo. Nosotros hemos interpretado estos corrimientos como efectos de la interacción de nuestros compuestos con el solvente. Debido a la pureza con que han sido preparados nuestros compuestos, es improbable que estos desplazamientos sean debidos a la presencia de impurezas, y no hay evidencia experimental en el resto de las medidas espectroscópicas que indiquen la presencia de otra especie distinta a las mencionadas B y N.

El análisis de especies, descrito en el apartado 2.4, aplicado a estas series de absorción, ha revelado la existencia de dos especies en todos los casos. De acuerdo con esto, se plantearon los equilibrios de la siguiente forma: disponemos, para el equilibrio $B + H^+ \rightleftharpoons N$, de dos series de espectros de absorción (la de acidificación y la de basificación) y de una serie para el equilibrio $N + H^+ \rightleftharpoons A$. La serie de acidificación se codifica en SQUAD como formación del complejo BH ($B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$, $BH^+ = N$) y la de basificación como la de formación de BH y $BaseH^+$ ($Base + H^+ \rightleftharpoons BaseH^+$), dado que, por la estructura del programa no puede especificarse a la vez la presencia simultánea de H^+ y OH^- (ver Apéndice). En la tabla 3.1.I se muestra el valor de la media entre las constantes pK_a obtenidas en el tratamiento de ambos equilibrios, considerando (conocidos por las formas límite) o incógnitas, los coeficientes de extinción molar. Los valores típicos son de 5 unidades de pK .

La discusión anterior es válida tanto en DMSO como en acetonitrilo. En este último solvente, donde aparecía además una tercera especie A, a concentración más alta de protones, la absorción de las especies en equilibrio $N + H^+ \rightleftharpoons A$ no solapa con las del equilibrio $B + H^+ \rightleftharpoons N$ a ningún pH y por tanto puede tratarse este nuevo equilibrio separadamente. El análisis de especies aplicado al equilibrio $N + H^+ \rightleftharpoons A$ así lo indica, así como los bajos pK_a asociados a dicho equilibrio, con valores comprendidos entre 0 y 1 unidades de pK (Tabla 3.1.I).

Compuesto Solvente	Forma Molecular	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ absorción	ϵ ($\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) $\times 10^4$	Isobésticos (nm)	pK_a
M1 DMSO	B	428	0.99	302,392	5.5 ± 0.06
	N	366	1.86		
M2 DMSO	B	430	3.51	292,340,394	5.6 ± 0.2
	N	370-376 ^r	3.65		
M3 DMSO	B	410	0.54	288,370	4.4 ± 0.3
	N	344	0.63		
M1 AN	B	424-420 ^a	0.77	300,386	5.2 ± 0.1
	N	358	1.62	300,328,382	0.19 ± 0.01
	A	438	1.18		
M2 AN	B	426-422 ^a	0.69	284,336,388	5.3 ± 0.01
	N	362	0.78	280,324,390	0.88 ± 0.01
	A	454	0.64		
M3 AN	B	406-402 ^a	0.63	286,362	5.5 ± 0.2
	N	336	0.73	248,282,358	0.66 ± 0.01
	A	412	0.52		

Tabla 3.1.1 Datos de los espectros de absorción y equilibrios en el estado fundamental de los compuestos M1, M2 y M3 en DMSO y acetonitrilo (AN). ^r(^a) corrimiento al rojo (azul) al aumentar la basificación.

3.1.2 Espectros de emisión y constantes en el estado excitado

Se realizaron series de fluorescencia, análogas a las descritas en absorción, excitando en los dos isobésticos de menor energía, con absorbancias < 0.5 , según se describe en el apartado 2.3. Las series obtenidas excitando en el segundo isobéstico resultaron idénticas a las realizadas excitando en el de menor energía y se emplearon indistintamente para la obtención de constantes en el estado excitado. Los espectros de las formas límite de fluorescencia, ya corregidos con la respuesta espectral del sistema, se detallan en las figuras 3.1.7 a 3.1.12. De nuevo se observaron ciertos comportamientos generales: El máximo de emisión de las dos bandas de fluorescencia de todos los espectros aparece entre 60 y 120 nm hacia el rojo respecto a su correspondiente absorción. Las bandas de fluorescencia de las especies N^* en acetonitrilo se desplazan al rojo al basificar (en absorción se desplazan al azul). En DMSO sólo el compuesto M2 presenta un tipo de comportamiento análogo; la fluorescencia de B^* se desplaza al azul (de 537 a 524) al aumentar la

basificación, mientras que en absorción lo hacía de 370 a 376 nm. En DMSO la fluorescencia de N^* es muy baja y no se puede obtener aislada de la de B^* , incluso a muy altas concentraciones de ácido. En los equilibrios $B + H^+ \rightleftharpoons N$ en DMSO aparecen claros puntos isoemisivos. En acetonitrilo la fluorescencia de N^* es mucho más intensa que en DMSO y no se aprecian puntos isoemisivos en los equilibrios $B + H^+ \rightleftharpoons N$ ni $N + H^+ \rightleftharpoons A$.

La estimación de las constantes del estado excitado k_{NB} , k_{AN} se ha realizado a través de medidas de fluorescencia en el estado estacionario, según se describe en el apartado 1.5. Del tratamiento de los tiempos de vida (apartado 1.5 y 3.1.3), se han deducido las constantes k_{BN} y k_{NA} así como k_B , k_N y k_A :

En DMSO, al añadir ácido, no se llega a la forma límite para la especie N^* , según hemos mencionado anteriormente. Esto indica que N^* experimenta una fuerte desprotonación y por tanto que el pK_a^* debe ser más pequeño que el pK_a , es decir $-\log(k_{BN}/k_{NB}) < pK_a$ o bien $k_{NB} < k_{BN}10^{pK_a}$. Una mejor estimación se encuentra considerando que, desconociendo la forma límite, incluso para el pH más bajo alcanzado y considerando que el punto de inflexión de las curvas de fluorescencia no se ha alcanzado (pK_a^* está situado cerca de dicho punto de inflexión [Pa68]), el pK_a^* debe estar situado debajo de dicha cota de pH, i.e. $-\log(k_{BN}/k_{NB}) < pH$ o bien $k_{NB} < k_{BN}10^{pH}$. Estas estimaciones de k_{NB} (tomando k_{BN} de las medidas de tiempos de decaimiento) se muestran en la tabla 3.1.II.

En acetonitrilo se manifestaron en absorción dos procesos ácido-base, de modo que, en principio, podrían observarse tres especies fluorescentes coexistentes. Sin embargo se pudieron medir fluorescencias en distintas regiones de pH para las formas B^* , N^* y A^* , y fue posible separar el equilibrio $B^* + H^+ \rightleftharpoons N^*$ del $N^* + H^+ \rightleftharpoons A^*$.

Para el proceso $B^* + H^+ \rightleftharpoons N^*$ se observa apagamiento de la fluorescencia de N^* debido a la presencia del agua que, inevitablemente, se añade al basificar o acidificar las muestras. Este apagamiento ha sido confirmado por un lado en fluorescencia, mediante la adición directa de H_2O en cantidades análogas a las añadidas en basificación y acidificación, y por otro lado con las medidas de tiempos de vida (apartado 3.1.3), lo que corrobora la existencia de un proceso de apagamiento dinámico. De dichas medidas de tiempos de vida, se han deducido k_B y k_N y se han hallado cotas para k_{BN} . Utilizando estos valores, se realizó un ajuste de los resultados obtenidos a 1.5.15-16 en las series de fluorescencia para hallar k_Q y k_{NB} . Se ha podido estimar una cota para la constante cinética k_{NB} : $k_{NB} > 10^2 k_{BN}$ y determinar el valor para $k_Q = (6.0 \pm 0.5) \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$. Para el proceso $N^* + H^+ \rightleftharpoons A^*$, las constantes k_N y k_{NA} se dedujeron de medidas de tiempos de

decaimiento. El ajuste de estos datos proporciona una constante de apagamiento k_Q , que está de acuerdo con los obtenidos con el primer equilibrio, y cotas para k_{AN} comprendidas entre los valores $10^{-1}k_{NA} < k_{AN} < 10^{+1}k_{NA}$.

En la tabla 3.1.II se resumen los datos más importantes que caracterizan la fluorescencia y los estados excitados: posición de los máximos de fluorescencia de las distintas especies y ancho de las bandas $\Delta\lambda$, constantes radiativas y cinéticas, así como eficiencias cuánticas.

3.1.3 Tiempos de vida

Una vez que han sido identificadas las especies existentes en el estado fundamental y excitado, junto con sus espectros de absorción y emisión, se registró el decaimiento temporal de la emisión de las dos o tres bandas de fluorescencia en cuestión en los rangos completos de acidificación y basificación. La muestra fue preparada como en las series de absorción y fluorescencia, con objeto de estudiar los mismos equilibrios $B + H^+ \rightleftharpoons N$ o $N + H^+ \rightleftharpoons A$. La excitación se hizo en los puntos isosbéticos de más baja energía de los equilibrios $B + H^+ \rightleftharpoons N$ o $N + H^+ \rightleftharpoons A$ y se registró separadamente el decaimiento de cada una de las dos bandas de emisión, empleando para ello filtros o un monocromador de banda ancha. Con las consideraciones descritas en la sección de análisis de datos (apartado 1.5 y 2.3), se pueden interpretar las series de tiempos de vida. Debido a los resultados obtenidos en fluorescencia, no es necesario considerar la existencia de tres especies emisoras coexistiendo en ningún punto del rango de pH estudiado.

En DMSO se midieron para M1, M2 y M3 dos tiempos de vida diferentes. El tiempo largo τ_2 resultó aproximadamente constante (dentro del rango de precisión de nuestro instrumento) y el tiempo corto τ_1 apareció con poco peso específico y disminuyó al decrecer el pH . Recordemos que la forma límite en fluorescencia no se conseguía ni siquiera a $[H^+]$ mucho más altas que en absorción, indicando la existencia de comunicación cinética entre los estados excitados. Además, la presencia de puntos isoemisivos, indica que no hay otras pérdidas (procesos no radiativos) en el estado excitado. Para decidir si el esquema 1.5.7a o el 1.5.7b,c es el que corresponde a este comportamiento, se deben analizar los tiempos de decaimiento de N^* a altos pH , tal y como se indicó en el apartado 1.5. En los compuestos en estudio la fluorescencia de N^* es demasiado débil para ser medida a pH altos, donde se forma esencialmente especie B. Sin embargo se puede considerar que si el esquema 1.5.7a fuera válido, dado que τ_2 es constante, k_{BN} debería ser 0.

Esto significaría que N^* no experimenta desprotonación, de modo que las formas límite de fluorescencia se alcanzarían a igual o mayor pH que en el fundamental, lo cual está en clara contradicción con las observaciones experimentales. De modo que es el esquema 1.5.7b,c el que mejor se ajusta a nuestras medidas. Los valores obtenidos de τ_B , τ_N y k_{BN} de M1, M2 y M3 en DMSO se muestran en la tabla 3.1.II. Los tiempos τ_B y τ_N indicados son el promedio entre los τ_2 medidos a distintos pH . k_{BN} es de igual orden, o de un orden de magnitud menor, que las constantes radiativas obtenidas.

En acetonitrilo se observan nuevamente comportamientos análogos para M1, M2 y M3. Para el equilibrio $B^* + H^+ \rightleftharpoons N^*$, se obtuvo un tiempo largo τ_2 y un tiempo corto τ_1 , que disminuye tanto al aumentar como al disminuir el pH , partiendo de la disolución neutra (Figuras 3.1.13a, b y c). Si no hubiera otros procesos que los asociados al equilibrio ácido-base, τ_1 debería aumentar al hacerlo el pH . Experimentalmente observamos un descenso que se ha interpretado como el proceso de apagamiento de la fluorescencia de N^* por parte del agua añadida al acidificar y basificar. Como el tiempo τ_1 es el que se ve afectado por el apagamiento, el esquema 1.5.7b,c es el que se ajusta a este comportamiento y k_N debe ser sustituido por $k_N + k_Q[H_2O]$. En estas circunstancias no se puede extraer k_{BN} del valor de τ_1 a pH alto, pero se pueden dar cotas, dado que si no hubiera apagamiento se cumpliría $1/(k_N + k_{BN}) \geq \tau_{1,0}$ ($\tau_{1,0} = \tau_1$ a $[H_2O] = 0$), es decir $k_{BN} \leq 1/\tau_{1,0} - k_N$. Estas cotas aparecen en la tabla 3.1.II. Con las estimaciones iniciales de k_B , conocido del valor de τ_2 a pH alto, considerando $k_B = k_N$, y utilizando la cota para k_{BN} , el ajuste de τ_1 y τ_2 a (1.5.38) proporciona k_Q y k_{NB} . Los valores numéricos hallados están de acuerdo con los obtenidos en análisis de medidas de fluorescencia en estado estacionario.

Para el equilibrio $N^* + H^+ \rightleftharpoons A^*$ se midió un tiempo largo τ_2' que puede considerarse la prolongación de τ_2 a pH más bajos. Al igual que en fluorescencia, se aisló la forma N con la primera adición de ácido. τ_2' es aproximadamente constante (excepto para el compuesto M3, para el que decrece), dentro de la precisión de nuestras medidas, mientras que el tiempo corto τ_1' decrece continuamente al decrecer el pH , como se esperaba (Figuras 3.1.13a, b y c). Como τ_2 tiene como límite $1/(k_N + k_Q[H_2O])$ a bajo pH (para el equilibrio $B + H^+ \rightleftharpoons N$), el esquema 1.5.7b,c vuelve a explicar nuestros resultados por ser aquel en el que τ_2' termina en $1/(k_N + k_Q[H_2O])$ (ahora N es la especie básica) a pH alto (para el equilibrio $N + H^+ \rightleftharpoons A$), de modo que ambas curvas coinciden en ese pH (estrictamente hablando hay que tener en cuenta que la concentración de H_2O es diferente en ese punto en cada serie). La meseta presente en τ_1 en las figuras 3.1.13a, b y c muestra de nuevo que hay un cierto rango en pH donde no se observan cambios y por ello

los dos equilibrios pueden tratarse separadamente, como ya se había observado en el estudio de la absorción y de la fluorescencia. Con la estimación inicial de k_N de los cálculos previos en $B^* + H^+ \rightleftharpoons N^*$, k_A deducida de τ_2' a bajo pH y k_{NA} de τ_1' a alto pH (valores en la meseta), el ajuste de τ_1' , τ_2' a (1.5.38) proporciona k_Q y k_{AN} . El valor de k_Q coincide con el obtenido para el equilibrio $B + H^+ \rightleftharpoons N$. Los valores de k_{AN} vuelven a estar en el rango de los obtenidos en medidas de fluorescencia en estado estacionario (Apartado 3.1.2). Al igual que en DMSO, τ_N y τ_B son muy parecidos, $\tau_N \sim \tau_A$ para M1 y M2, mientras que $\tau_N > \tau_A$ para M3 (Tabla 3.1.II).

En la figura 3.1.13 se muestran los tiempos de decaimiento medidos junto con el comportamiento aproximado que tendrían ambos tiempos de decaimiento en todo el rango de pH si no hubiera proceso de apagamiento por agua. (Nótese que no es posible hacer un ajuste a (1.5.38) en todo el rango de pH , debido a que sólo conocemos $[H_2O]$ para ciertos pH).

3.1.4 Espectros de excitación

Los espectros de excitación corregidos de diluciones que contenían sólo las especies límite fueron registrados directamente con el espectrofluorímetro. Al compararse con los espectros de absorción de la misma solución se obtuvo comportamiento vaviloviano en todas las especies.

3.1.5 Eficiencias cuánticas

Se realizaron según se describe en el apartado 2.3. Debido al comportamiento vaviloviano de cada especie, la eficiencia cuántica ϕ_f es independiente de la longitud de onda de excitación, y en nuestras determinaciones siempre se excitó la muestra en el primer máximo de absorción. Las eficiencias cuánticas para esta familia en DMSO y acetonitrilo se resumen en la tabla 3.1.II. En el caso de apagamiento de la fluorescencia de N^* en acetonitrilo por H_2O , la especie N se aisló por adición de ácido y la eficiencia cuántica medida se ve afectada por la correspondiente cantidad de agua presente. La relación entre la eficiencia cuántica medida ϕ_m y la que se mediría si el apagamiento de H_2O no estuviera presente puede hallarse considerando que: $\phi_m = k_{fN}/(k_N + k_Q[H_2O])$ y $\phi_N = k_{fN}/k_N$ donde k_{fN} es la constante radiativa de N^* . De modo que $\phi_N = \phi_m(1 + k_Q/k_N[H_2O])$, y k_Q , k_N se tomarían de los resultados obtenidos en los estudios de fluorescencia y tiempos de vida.

Compuesto Solvente	Forma Molecular	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ emisión	$\Delta\lambda$ (nm)	τ (ns)	Constantes cinéticas $k_{\text{BN}}, k_{\text{NA}}: \text{s}^{-1}$ $k_{\text{NB}}, k_{\text{AN}}: \text{s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$	ϕ_f
M1 DMSO	B*	531	88	$\tau_{\text{B}} = \tau_{\text{N}} = 4.6 \pm 0.2$	$k_{\text{BN}} = 0.84 \times 10^9$ $k_{\text{NB}} < 4.5 \times 10^8$	0.15
	N*	428	80			0.01
M2 DMSO	B*	537-524 ^a	81	$\tau_{\text{B}} = \tau_{\text{N}} = 10.6 \pm 0.4$	$k_{\text{BN}} = 0.86 \times 10^9$ $k_{\text{NB}} < 4.4 \times 10^8$	0.49
	N*	454	64			0.01
M3 DMSO	B*	519	92	$\tau_{\text{B}} = \tau_{\text{N}} = 5.0 \pm 0.2$	$k_{\text{BN}} = 1.9 \times 10^9$ $k_{\text{NB}} < 3.4 \times 10^9$	0.09
	N*	419	—			0.01
M1 AN	B*	526-550 ^r	89	$\tau_{\text{B}} = \tau_{\text{N}} = 4.5 \pm 0.1$	$k_{\text{BN}} \leq 0.26 \times 10^9$	0.12
	N*	426	69			0.21
	A*	534	96	$\tau_{\text{A}} = 4.5 \pm 0.5$	$k_{\text{NA}} \leq 0.3 \times 10^9$	0.44
M2 AN	B*	516-523 ^r	83	$\tau_{\text{B}} = \tau_{\text{N}} = 9.0 \pm 0.6$	$k_{\text{BN}} \leq 0.28 \times 10^9$	0.17
	N*	446	73			0.16
	A*	554	92	$\tau_{\text{A}} = 9.1 \pm 0.4$	$k_{\text{NA}} \leq 0.29 \times 10^9$	0.50
M3 AN	B*	503-517 ^r	96	$\tau_{\text{B}} = 4.6 \pm 0.1$	$k_{\text{BN}} \leq 0.64 \times 10^9$	0.05
	N*	415	94	$\tau_{\text{N}} = 5.4 \pm 0.3$		0.11
	A*	531	105	$\tau_{\text{A}} = 1.3 \pm 0.42$	$k_{\text{NA}} \leq 0.48 \times 10^9$	0.27

Tabla 3.1.II Datos de los espectros de emisión, eficiencias cuánticas, tiempos de vida y constantes en el estado excitado de los compuestos M1, M2, M3, en DMSO y acetonitrilo (AN).

^r (*) corrimiento al rojo (azul) al aumentar la basicidad.

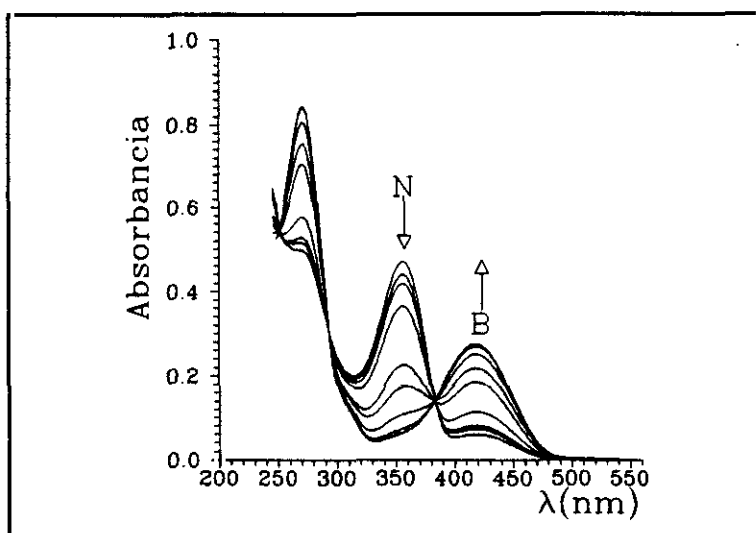
3.1.6 Estados electrónicos

En el apartado 1.3 se realizó una discusión acerca de la información que las medidas espectroscópicas dan sobre los estados electrónicos y también sobre los estados electrónicos que normalmente se asocian a heterociclos con nitrógeno. Basándose en esas discusiones se pueden hacer algunas observaciones sobre nuestros compuestos. La asignación de una transición en una molécula compleja que contenga un heteroátomo (nitrógeno en nuestro caso) como una transición $n-\pi^*$ o $\pi-\pi^*$ se hace usualmente por criterios semiempíricos [CalPi66]. La transición de más baja energía en la mayoría de los heterociclos de nitrógeno se considera que es una transición $n-\pi^*$ [CalPi66], [JaOr62], [Mu63a]. En estos compuestos la existencia de desplazamiento al rojo en la absorción de las especies B, N de M1, M2, M3 de un solvente menos polar ($\epsilon_{\text{acetonitrilo}} = 36.2$) a uno más polar ($\epsilon_{\text{DMSO}} = 48.9$) y las altas intensidades de absorción en comparación con las

normalmente asociadas a transiciones $n-\pi^*$ proporcionan argumentos a favor de clasificarlas como transiciones $\pi-\pi^*$, mientras que el desplazamiento al rojo de las bandas de absorción al introducir un sustituyente aceptor de electrones (Fenilo), da una razón para clasificarlo como una transición $n-\pi^*$.

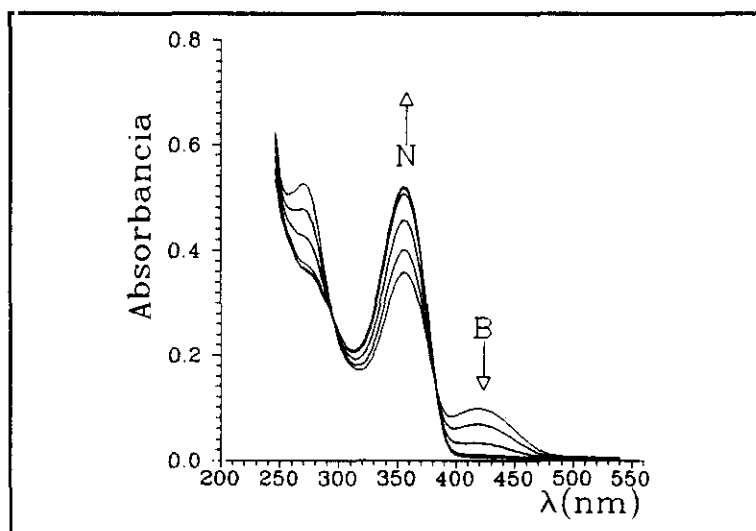
La emisión de la especie N^* aumenta considerablemente cuando el solvente cambia de DMSO a acetonitrilo. Esto podría explicarse considerando dos niveles de energía próximos en el estado excitado que podrían estar asociados a transiciones $n-\pi^*$ o $\pi-\pi^*$, siendo la $n-\pi^*$ la de más baja energía en DMSO y en acetonitrilo ocurriría lo contrario. Al cambiar de solvente estos dos estados próximos intercambiarían su orden dando lugar a un incremento de ϕ_f al pasar de $n-\pi^*$ a $\pi-\pi^*$. Este mismo comportamiento ya ha sido observado con anterioridad en otros heterociclos de nitrógeno [Mu63b].

La presencia de un radical fenilo en las posiciones 6 o 7 aumenta la eficiencia cuántica de emisión de todas las especies, indicando que el grupo fenilo estabiliza el estado (π, π^*) más eficientemente que el (n, π^*) . La sustitución en la posición 6 alarga los tiempos de vida y aumenta las eficiencias cuánticas de emisión.



Espectro	[NH ₄ OH](M)
1	0
2	5×10^{-7}
3	1×10^{-6}
4	6×10^{-6}
5	1.6×10^{-5}
6	2.1×10^{-5}
7	2.6×10^{-5}
8	3.1×10^{-5}
9	2.8×10^{-4}
10	2.2×10^{-2}

Figura 3.1.1a Serie de espectros de absorción de M1 en DMSO. Basificación.
 $[M]_0 = 2.8 \times 10^{-5}$ M.



Espectro	[HCl](M)
1	0
2	7.5×10^{-6}
3	1.5×10^{-5}
4	2.2×10^{-5}
5	4.7×10^{-5}
6	2×10^{-2}

Figura 3.1.1b Serie de espectros de absorción de M1 en DMSO. Acidificación.
 $[M]_0 = 2.8 \times 10^{-5}$ M.

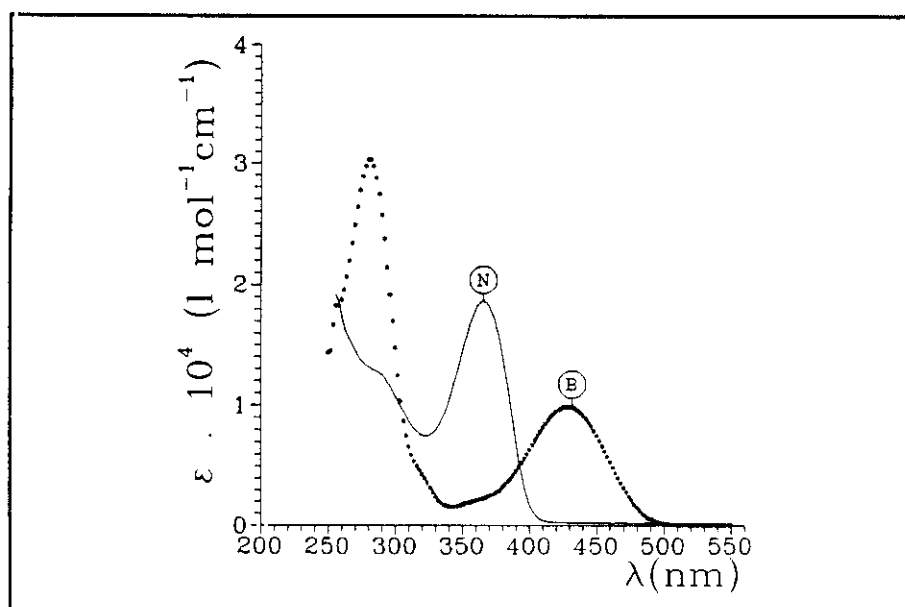
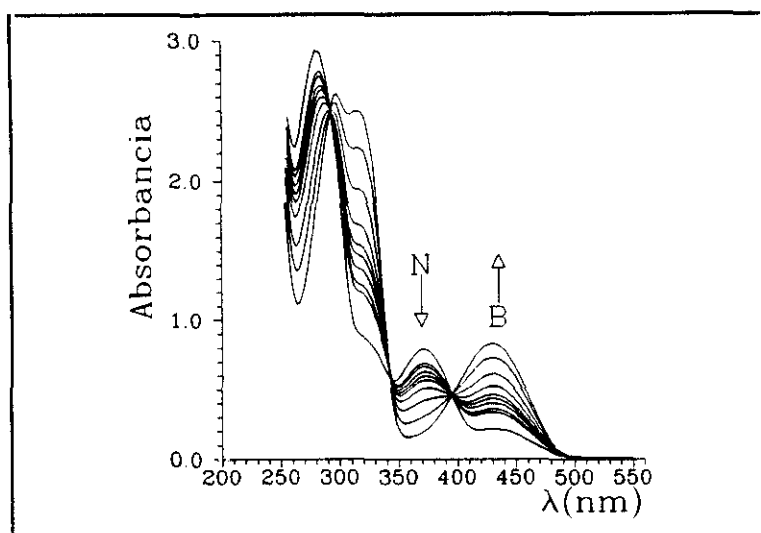
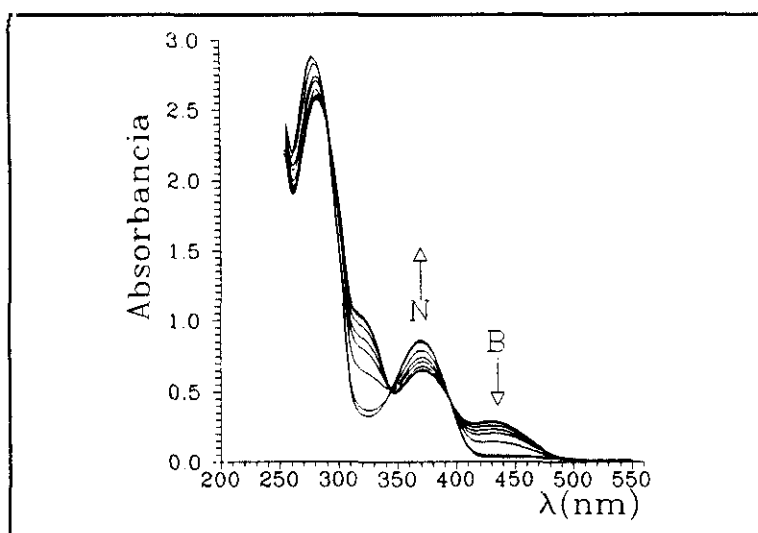


Figura 3.1.1c Coeficientes de extinción molar de las formas límite B, N de M1 en DMSO.



Espectro	$[\text{NH}_4\text{OH}](\text{M})$
1	0
2	1×10^{-6}
3	1.5×10^{-6}
4	6.5×10^{-6}
5	1.1×10^{-5}
6	1.6×10^{-5}
7	2.1×10^{-5}
8	4.1×10^{-5}
9	6×10^{-5}
10	9.8×10^{-5}

Figura 3.1.2a Serie de espectros de absorción de M2 en DMSO. Basificación.
 $[\text{M}]_0 = 2.4 \times 10^{-5} \text{ M}$.



Espectro	$[\text{HCl}](\text{M})$
1	0
2	5×10^{-7}
3	1×10^{-6}
4	1.5×10^{-6}
5	2×10^{-6}
6	7×10^{-6}
7	1.7×10^{-5}
8	3.6×10^{-5}
9	8.5×10^{-5}
10	1.3×10^{-4}

Figura 3.1.2b Serie de espectros de absorción de M2 en DMSO. Acidificación.
 $[\text{M}]_0 = 2.4 \times 10^{-5} \text{ M}$.

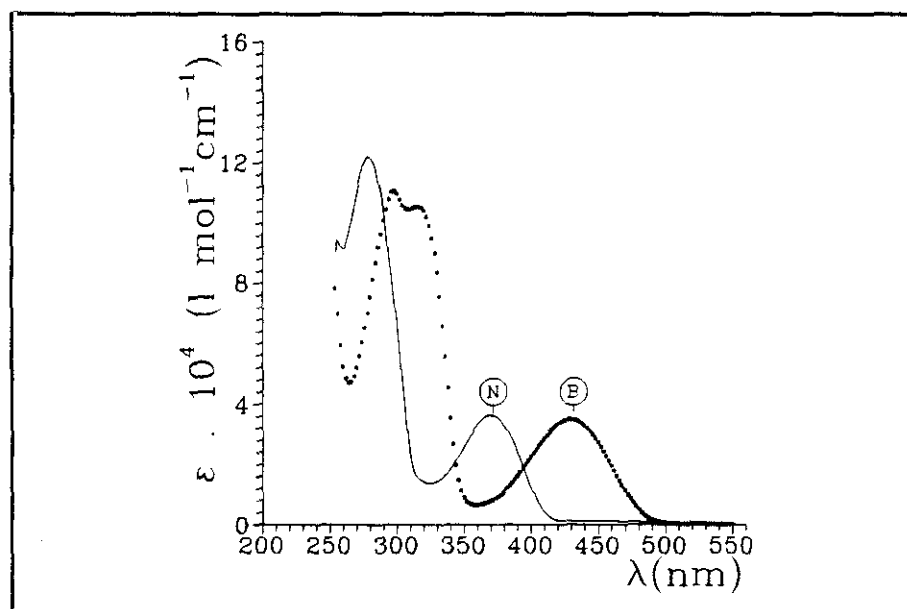


Figura 3.1.2c Coeficientes de extinción molar de las formas límite B, N de M2 en DMSO.

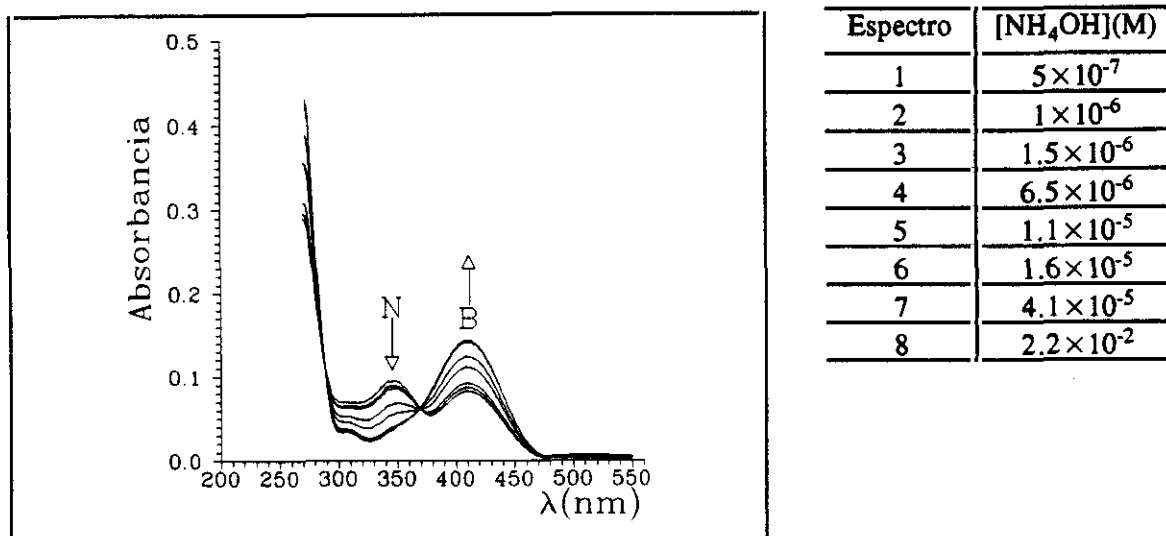


Figura 3.1.3a Serie de espectros de absorción de M3 en DMSO. Basificación.
 $[\text{M}]_0 = 2.7 \times 10^{-5} \text{ M}$.

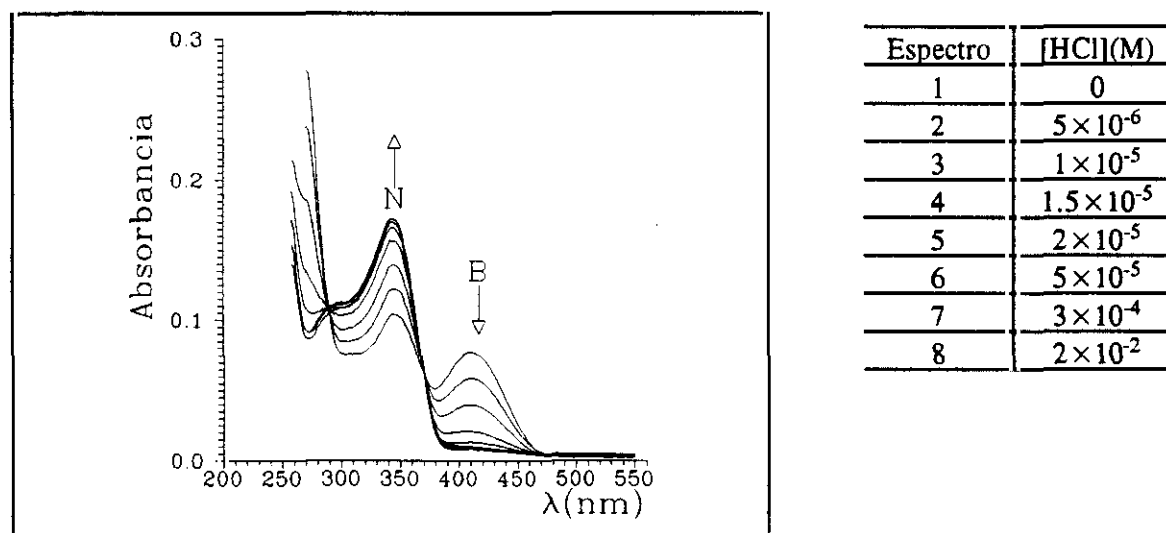


Figura 3.1.3b Serie de espectros de absorción de M3 en DMSO. Acidificación.
 $[\text{M}]_0 = 2.7 \times 10^{-5} \text{ M}$.

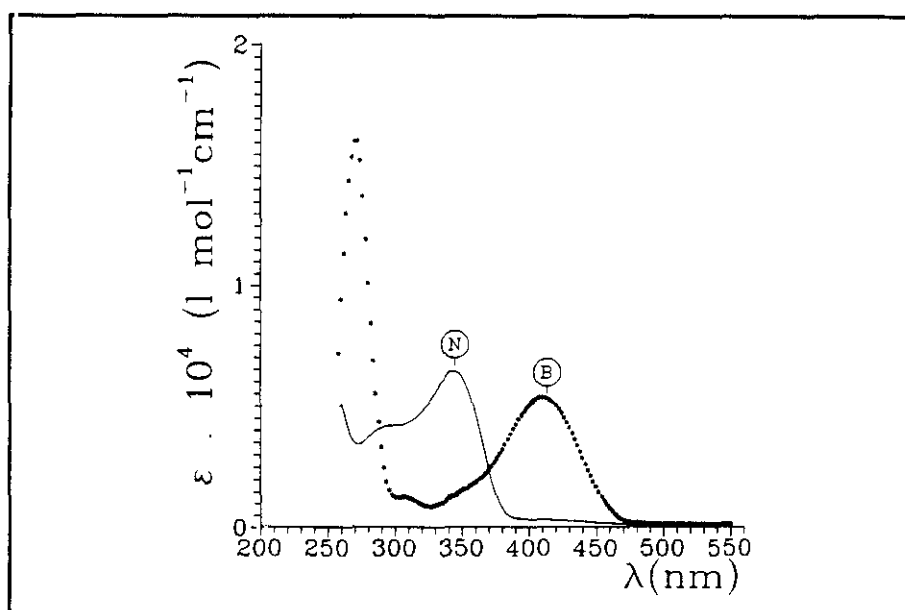
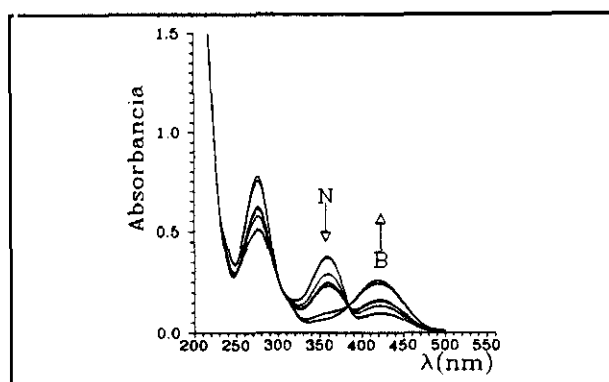
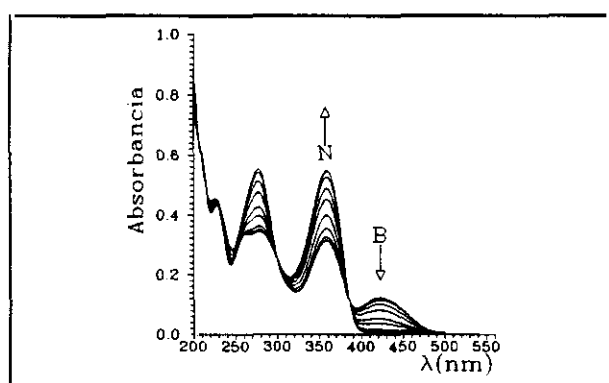


Figura 3.1.3c Coeficientes de extinción molar de las formas límite B, N de M3 en DMSO.



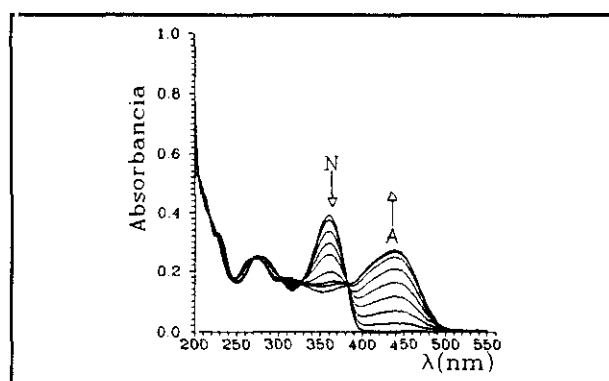
Espectro	[NH ₄ OH](M)
1	0
2	5.5×10^{-6}
3	3×10^{-5}
4	5.5×10^{-5}
5	8×10^{-5}
6	5.7×10^{-5}
7	2.3×10^{-2}
8	4.5×10^{-2}

Figura 3.1.4a Serie de espectros de absorción de M1 en acetonitrilo. Basificación.
 $[M]_0 = 3.4 \times 10^{-5}$ M.



Espectro	[HClO ₄](M)
1	0
2	5×10^{-7}
3	5.5×10^{-6}
4	1×10^{-5}
5	1.5×10^{-5}
6	2×10^{-5}
7	2.5×10^{-5}
8	3×10^{-5}
9	5.5×10^{-5}
10	0.062

Figura 3.1.4b Serie de espectros de absorción de M1 en acetonitrilo. Acidificación.
 $[M]_0 = 3.4 \times 10^{-5}$ M.



Espectro	[HClO ₄](M)
1	1.7×10^{-3}
2	0.10
3	0.18
4	0.25
5	0.36
6	0.54
7	0.71
8	0.88
9	1.04

Figura 3.1.4c Serie de espectros de absorción de M1 en acetonitrilo. Acidificación.
 $[M]_0 = 2.3 \times 10^{-5}$ M.

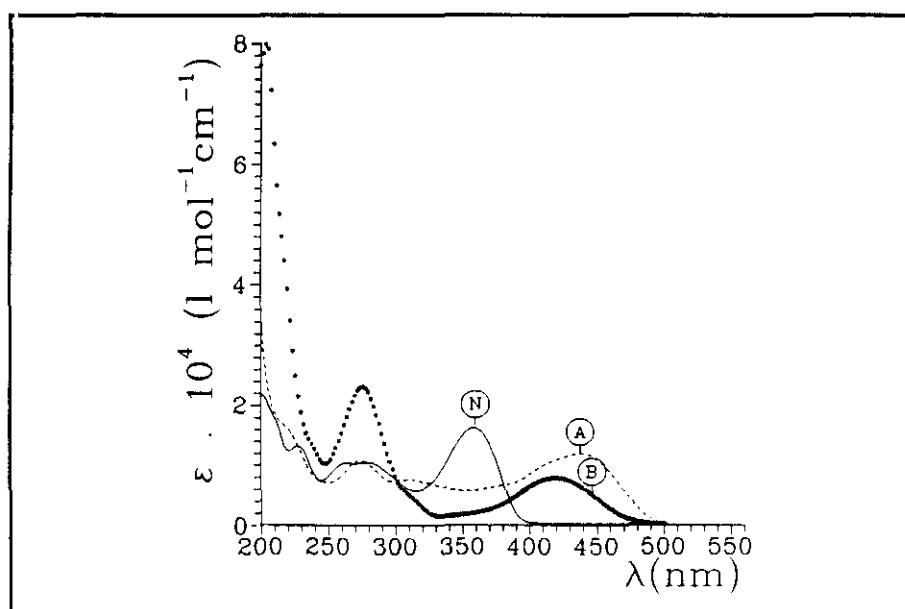
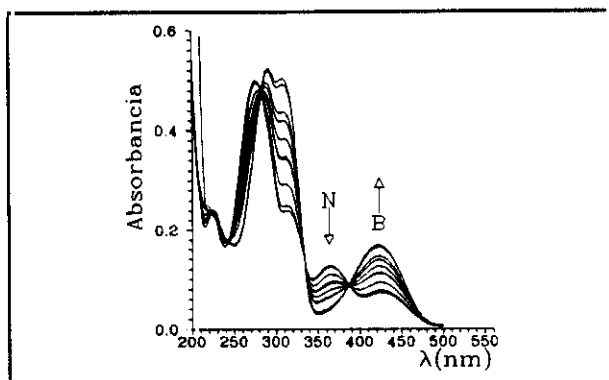
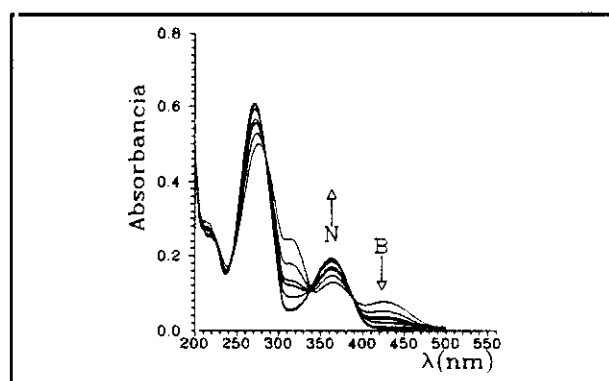


Figura 3.1.4d Coeficientes de extinción molar de las formas límite B, N y A de M1 en acetonitrilo.



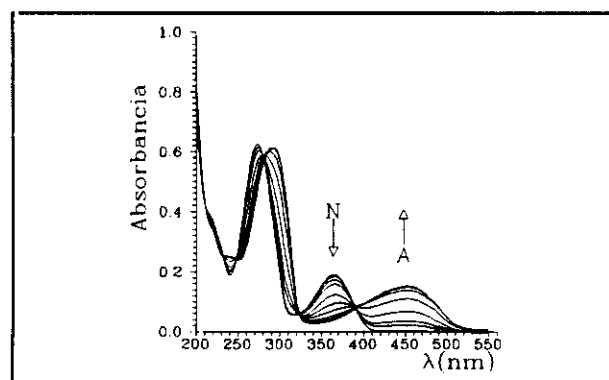
Espectro	[NH ₄ OH](M)
1	0
2	5.5×10^{-6}
3	1.5×10^{-5}
4	2.5×10^{-5}
5	3×10^{-5}
6	5.5×10^{-5}
7	7.9×10^{-5}
8	1×10^{-4}
9	8.4×10^{-4}
10	4.4×10^{-2}

Figura 3.1.5a Serie de espectros de absorción de M2 en acetonitrilo. Basificación.
 $[M]_0 = 2.5 \times 10^{-5}$ M.



Espectro	[HClO ₄](M)
1	0
2	9×10^{-6}
3	1.4×10^{-5}
4	1.9×10^{-5}
5	3.4×10^{-5}
6	4.8×10^{-5}
7	3×10^{-4}

Figura 3.1.5b Serie de espectros de absorción de M2 en acetonitrilo. Acidificación.
 $[M]_0 = 2.5 \times 10^{-5}$ M.



Espectro	[HClO ₄](M)
1	1.7×10^{-3}
2	0.011
3	0.030
4	0.049
5	0.087
6	0.163
7	0.274
8	0.455
9	0.630
10	0.800

Figura 3.1.5c Serie de espectros de absorción de M2 en acetonitrilo. Acidificación.
 $[M]_0 = 2.6 \times 10^{-5}$ M.

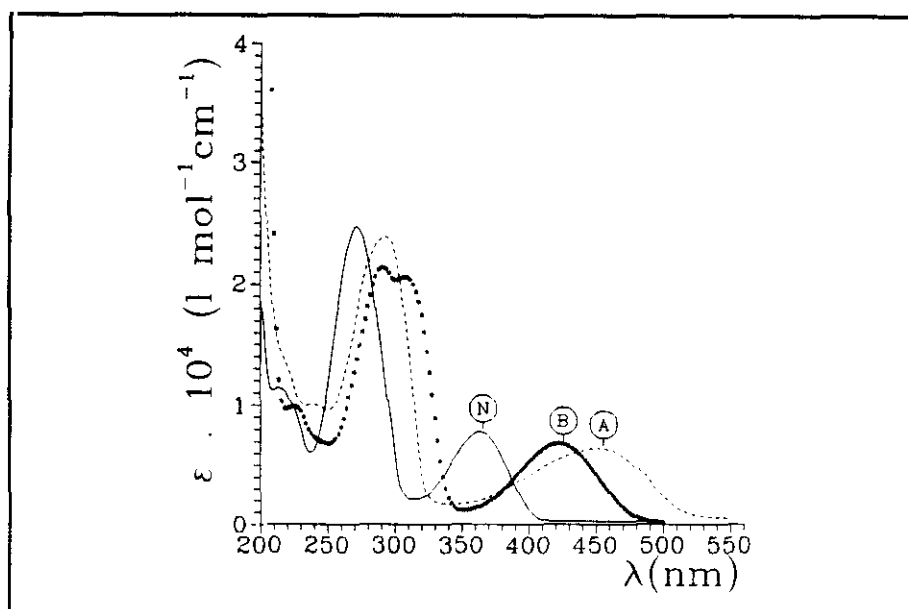
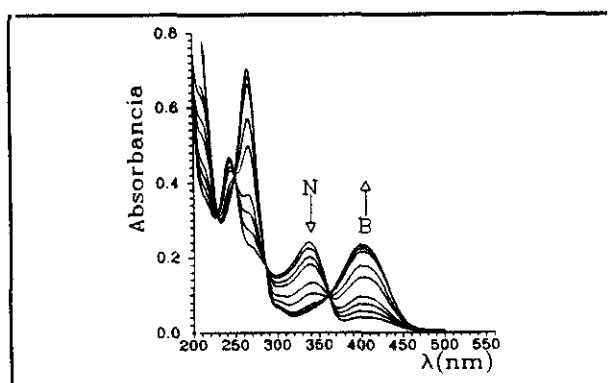


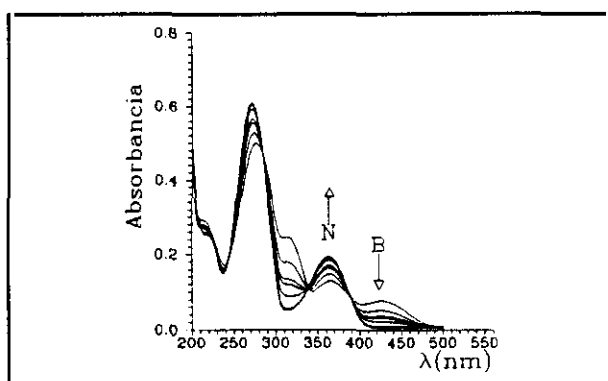
Figura 3.1.5d Coeficientes de extinción molar de las formas límite B, N y A de M2 en acetonitrilo.



Espectro	$[\text{NH}_4\text{OH}](\text{M})$
1	0
2	5.5×10^{-6}
3	1.5×10^{-5}
4	2.5×10^{-5}
5	7.4×10^{-5}
6	1.2×10^{-4}
7	6.1×10^{-4}
8	8.6×10^{-4}
9	2.3×10^{-2}
10	4.4×10^{-2}

Figura 3.1.6a Serie de espectros de absorción de M3 en acetonitrilo. Basificación.

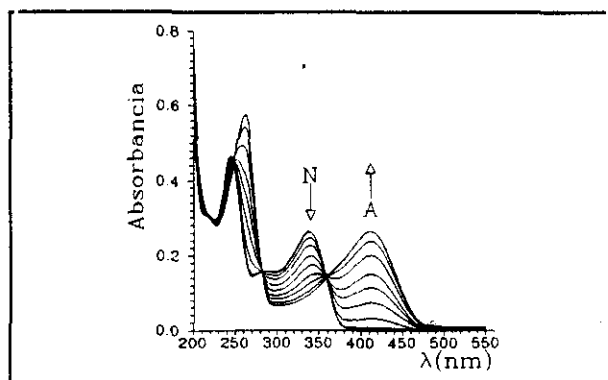
$[\text{M}]_0 \approx 3.8 \times 10^{-5} \text{ M.}$



Espectro	$[\text{HClO}_4](\text{M})$
1	0
2	5×10^{-7}
3	5.5×10^{-6}
4	1.1×10^{-5}
5	3.5×10^{-5}
6	6×10^{-5}
7	1.5×10^{-2}

Figura 3.1.6b Serie de espectros de absorción de M3 en acetonitrilo. Acidificación.

$[\text{M}]_0 \approx 3.8 \times 10^{-5} \text{ M.}$



Espectro	$[\text{HClO}_4](\text{M})$
1	1.7×10^{-3}
2	1.3×10^{-2}
3	0.051
4	0.089
5	0.127
6	0.164
7	0.238
8	0.384
9	0.665
10	0.997

Figura 3.1.6c Serie de espectros de absorción de M3 en acetonitrilo. Acidificación.

$[\text{M}]_0 \approx 5.1 \times 10^{-5} \text{ M.}$

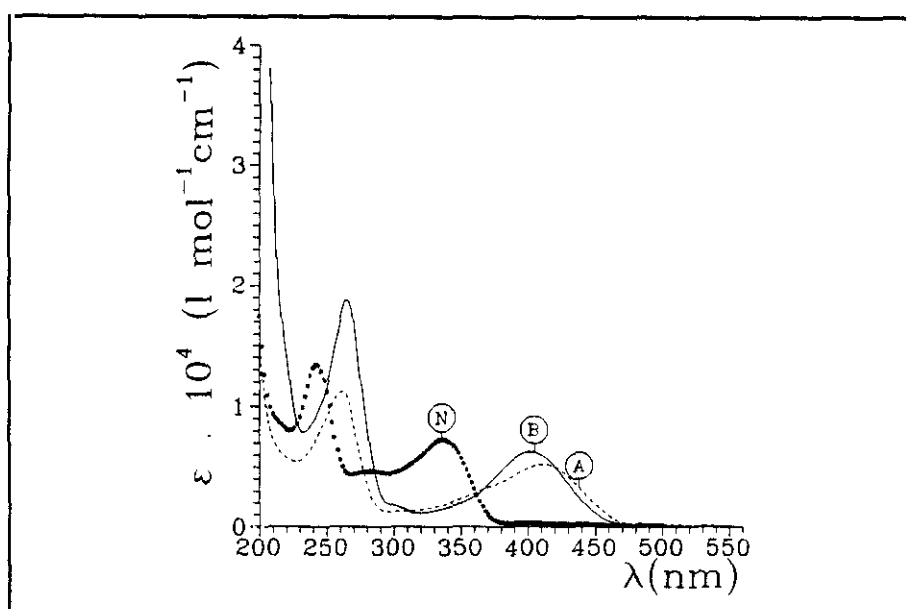


Figura 3.1.6d Coeficientes de extinción molar de las formas límite B, N y A de M3 en acetonitrilo.

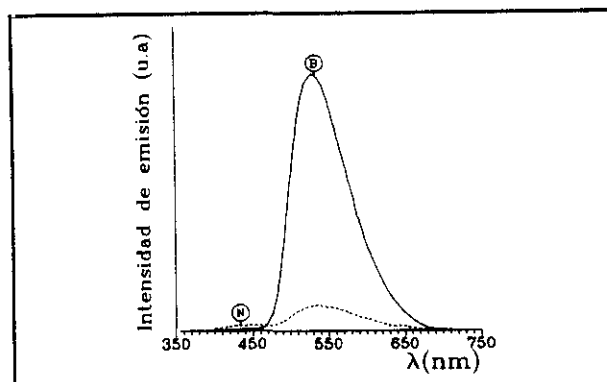


Figura 3.1.7 Espectros fluorescencia de las formas límite B^* (—) y N^* (--) de M1 en DMSO.
 $[M]_0 = 2.8 \times 10^{-5}$ M, $[NH_4OH] = 2.2 \times 10^{-2}$ M, $[HCl] = 2 \times 10^{-2}$ M.

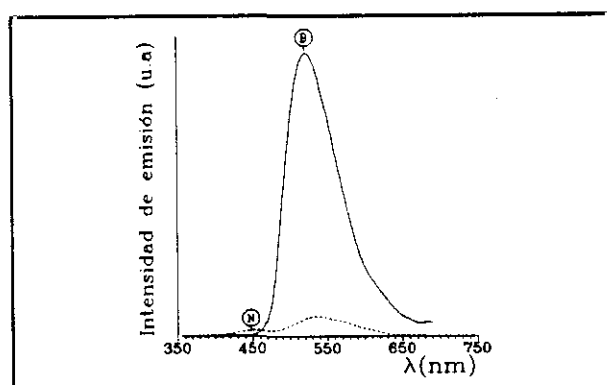


Figura 3.1.8 Espectros de fluorescencia las formas límite B^* (—) y N^* (--) de M2 en DMSO.
 $[M]_0 = 7. \times 10^{-6}$ M, $[NH_4OH] = 2.8 \times 10^{-4}$ M, $[HCl] = 2 \times 10^{-2}$ M.

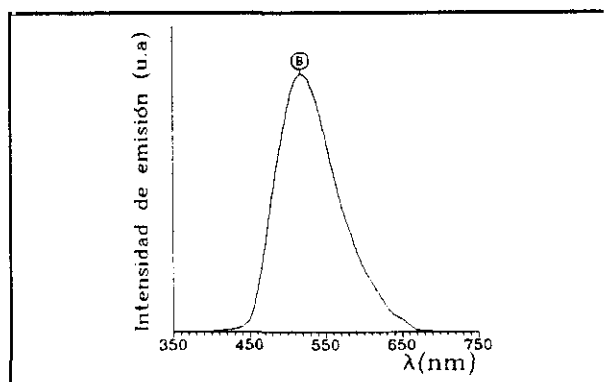


Figura 3.1.9 Espectros de fluorescencia de la forma límite B^* (—) de M3 en DMSO.
 $[M]_0 = 10^{-4}$ M, $[NH_4OH] = 5 \times 10^{-5}$ M.

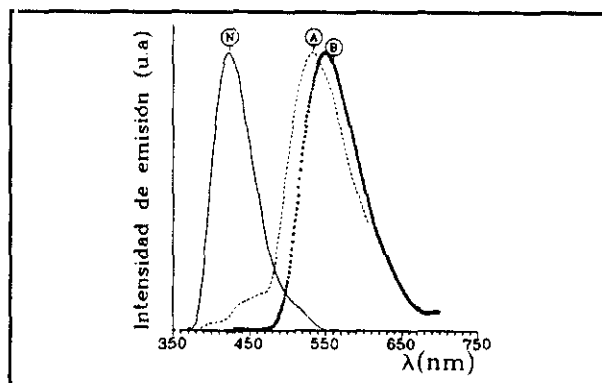


Figura 3.1.10 Espectros de fluorescencia de las formas límite B^* (*), N^* (—) y A^* (--) de M1 en acetonitrilo.

$[M]_0 = 4 \times 10^{-5}$ M, B: $[NH_4OH] = 2.2 \times 10^{-2}$ M, N: $[HClO_4] = 3 \times 10^{-4}$ M, A: $[HClO_4] = 0.83$ M.

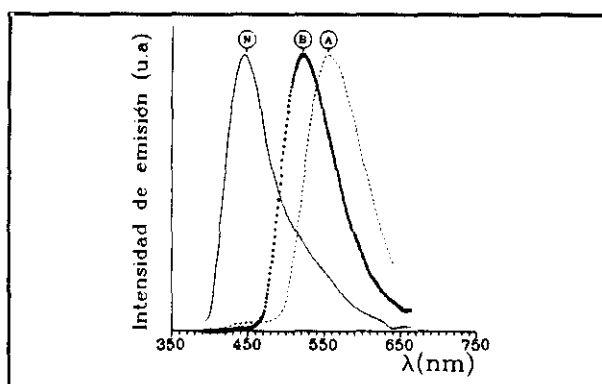


Figura 3.1.11 Espectros de fluorescencia de las formas límite B^* (*), N^* (—) y A^* (--) de M2 en acetonitrilo.

$[M]_0 = 2.4 \times 10^{-5}$ M, B: $[NH_4OH] = 2.3 \times 10^{-2}$ M, N: $[HClO_4] = 1.8 \times 10^{-5}$ M, A: $[HClO_4] = 0.3$ M.

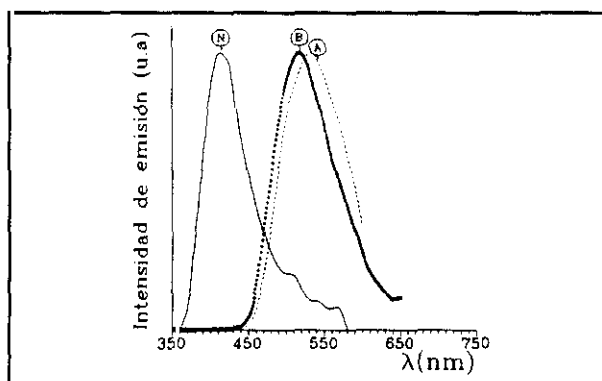


Figura 3.1.12 Espectros de fluorescencia de las formas límite B^* (*), N^* (—) y A^* (--) de M3 en acetonitrilo.

$[M]_0 = 4 \times 10^{-5}$ M, B: $[NH_4OH] = 3 \times 10^{-2}$ M, N: $[HClO_4] = 3.7 \times 10^{-4}$ M, A: $[HClO_4] = 0.76$ M.

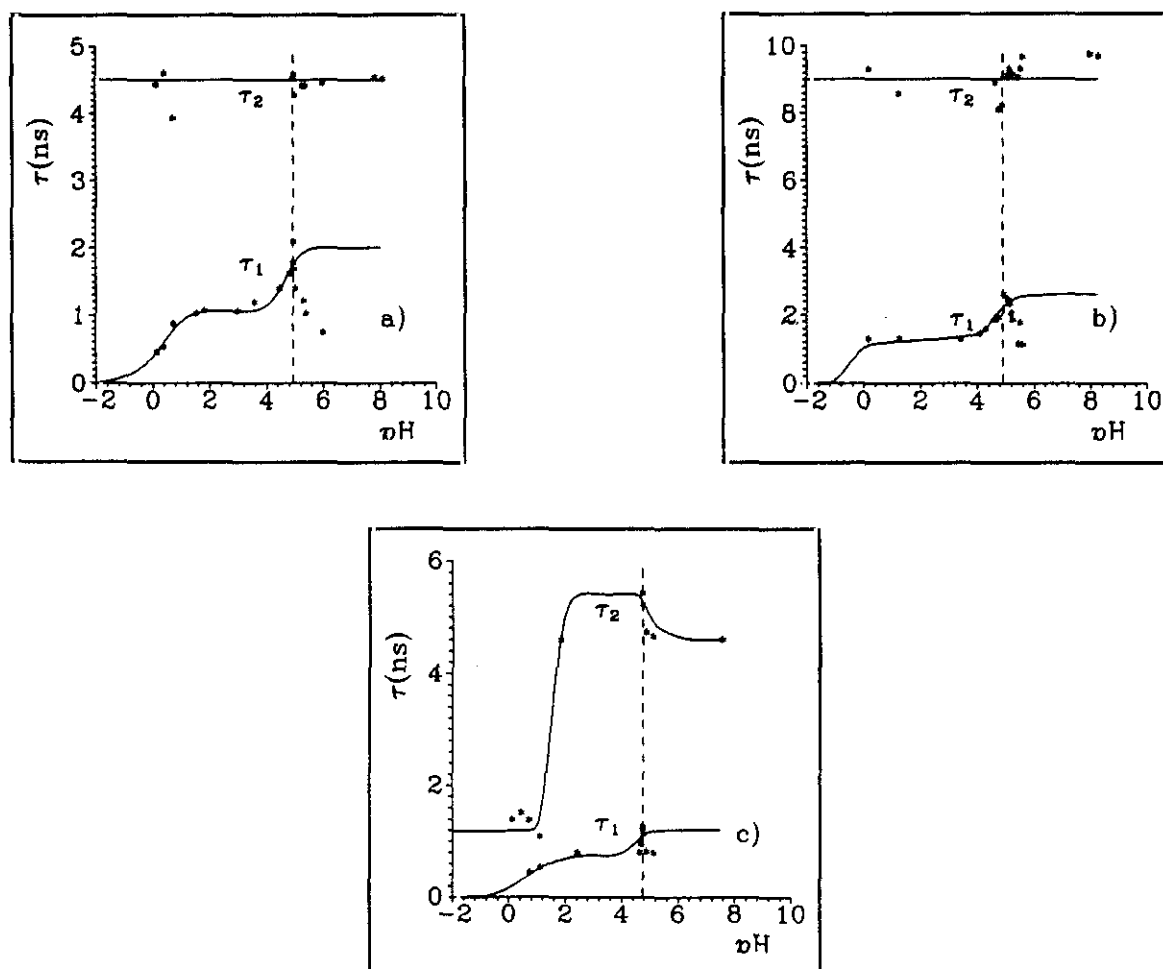


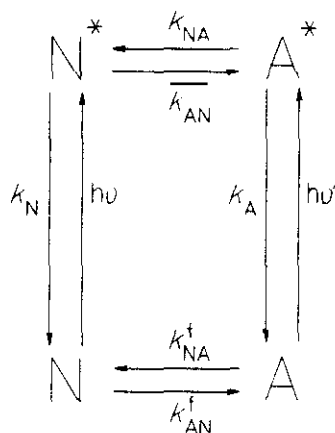
Figura 3.1.13a,b y c Tiempos de decaimiento para los equilibrios $B^* + H^+ \rightleftharpoons N^*$ y $N^* + H^+ \rightleftharpoons A^*$.

a) M1, b) M2, c) M3 en acetonitrilo.

* Puntos experimentales. — comportamiento esperado en ausencia de apagamiento de la fluorescencia. --- pH de partida.

3.2 Resultados espectroscópicos para la familia N [WeiGue93]

En esta familia, existe una clara diferencia entre el comportamiento obtenido para N1 y N2 según sea el solvente DMSO o acetonitrilo. Mientras que en DMSO sólo existe una especie en todo el rango de pH estudiado, en acetonitrilo se logra protonar la molécula neutra, estableciéndose un equilibrio ácido-base entre la molécula neutra y la protonada tanto en el estado fundamental como en el excitado. El esquema 3.2.1 describe dicho comportamiento.



Esquema 3.2.1 Esquema ácido-base propuesto para la familia N.

3.2.1 Espectros de absorción y pK_a

Las diferentes series de absorción para N1 y N2 en DMSO y acetonitrilo se realizaron según se ha descrito en el apartado 2.3. Los resultados obtenidos pueden verse en las figuras 3.2.1 a 3.2.3 y en la tabla 3.2.1, en la que se muestran las longitudes de onda en el máximo de absorción de la primera banda de las distintas especies, coeficientes de extinción molar en dichos máximos, posición de los puntos isobésticos y los valores de pK_a calculados con el programa SQUAD.

En DMSO, los espectros de absorción de N1, N2 no muestran ningún cambio en un rango de acidificación de $0 \leq [H^+]_0 \leq 10^2$ o de basificación de $0 \leq [NH_4OH]_0$ (siendo $[H^+]_0$ o $[NH_4OH]_0$, la concentración analítica total de protones o base, relativa a la concentración del compuesto). N1 muestra un máximo de absorción a 326 nm, mientras que N2 lo hace a 384 nm, con coeficientes de extinción molar relativamente altos (Tabla 3.2.1 y Figura 3.2.1).

N1 y N2 exhiben también un comportamiento similar en acetonitrilo. En absorción no se observa ningún cambio en las series de basificación, partiendo de la disolución neutra, hasta concentraciones de 10^3 moléculas de base por cada molécula de compuesto, mientras que en acidificación se observan desplazamientos al rojo (N1) y hacia el azul (N2) de los espectros de absorción y la forma límite para la forma protonada A se alcanza aproximadamente a concentraciones de ácido de 10^3 moléculas de ácido por molécula de compuesto. Los coeficientes de extinción molar de las formas N y A se muestran en las figuras 3.2.2b y 3.2.3b. Los puntos isobésticos (Tabla 3.2.I) se mantienen en todo el rango ácido. El análisis de especies a partir de los datos espectrofotométricos indica la presencia de sólo dos especies en equilibrio, con un pK_a muy ácido (Tabla 3.2.I).

Compuesto Solvente	Forma Molecular	$\lambda_{\max}(\text{nm})$ absorción	ϵ ($\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) $\times 10^4$	Isobésticos (nm)	pK_a
N1 DMSO	N	326	0.56	—————	—————
N2 DMSO	N	384	0.37	—————	—————
N1 AN	N	326	0.38	254,310	2.0 ± 0.1
	A	334	0.60		
N2 AN	N	382	0.69	250,272, 284,320	2.9 ± 0.1
	A	374	0.79		

Tabla 3.2.I Datos de los espectros de absorción y equilibrios en el estado fundamental para los compuestos N1 y N2 en DMSO y acetonitrilo (AN).

3.2.2 Espectros de emisión y pK_a^*

Se realizaron series de fluorescencia análogas a las descritas en absorción. En ellas las absorbancias utilizadas fueron <0.5 , excitando en el máximo de absorción para N1 y N2 en DMSO o en los dos puntos isobésticos de menor energía en acetonitrilo. Las series realizadas excitando en el segundo isobéstico resultaron idénticas a aquellas realizadas excitando en el de menor energía. Los espectros de fluorescencia de las formas límite, corregidos ya a la respuesta

espectral del sistema se detallan en las figuras 3.2.4 a 3.2.6.

En DMSO la excitación en los máximos de absorción produjo una única banda de fluorescencia en los mismos rangos de acidificación y basificación que en absorción, con máximos en 418 nm y 456 nm para N1 y N2, respectivamente.

En acetonitrilo, las series de fluorescencia realizadas en el mismo rango de acidificación y basificación que en absorción, excitando en los isobésticos de más baja energía, tampoco mostraron cambio alguno en la fluorescencia emitida en la serie básica, mientras que en la serie ácida se observaron comportamientos diferentes para N1 y N2. La banda ya observada para N1 en basificación, decrece al aumentar el contenido de ácido hasta que se alcanza una forma límite. Para N2, aparece una nueva banda asociada a la especie A^* , que se solapa fuertemente con la emisión de la especie neutra. Además, la adición de ácido aumenta la intensidad total de fluorescencia, pero se debe prestar atención a las concentraciones de ácido que se añaden: las disoluciones acidulantes se prepararon en agua, no en acetonitrilo, por razones prácticas y el agua actúa como una base en acetonitrilo, frente a estos compuestos. Si la concentración es demasiado baja, tiene lugar un efecto competitivo antagónico entre el $HClO_4$ y el H_2O y no se observa un crecimiento monótono de la fluorescencia. El papel del agua como base, y no como inhibidor de la fluorescencia (quencher) se ha probado de la siguiente forma: Se preparó una disolución de N2 en acetonitrilo que contenía sólo la especie N, añadiendo $HClO_4$ concentrado (70%) y se registró la fluorescencia. Adiciones sucesivas de agua a esta solución produjo decrecimiento y desplazamiento de la banda de fluorescencia hasta llegar a una forma límite que coincidió con la banda fluorescencia de la especie neutra. Los máximos de emisión y anchura de la banda $\Delta\nu$ se presentan en la tabla 3.2.II.

3.2.3 Tiempos de vida

En DMSO se observaron en las medidas de tiempos de vida, para ambos compuestos, decaimientos monoexponenciales constantes y el valor medio de los tiempos obtenidos en todo el rango de acidificación-basificación se muestra en la tabla 3.2.II. Estas medidas corroboran los resultados obtenidos en absorción y fluorescencia, que indicaban la existencia de una sola especie.

En acetonitrilo las medidas de decaimiento de fluorescencia mostraron de nuevo monoexponenciales, con tiempos de decaimiento constantes en todo el rango de basificación, y

variables con $[H^+]$ en el de acidificación. Los tiempos obtenidos se muestran en las figuras 3.2.7a y b. Según se vio en la sección 1.5, la medida de un sólo tiempo de vida revela el establecimiento de equilibrio cinético en el estado excitado antes de que se produzca la emisión y, de los comportamientos límite, pueden obtenerse los valores de k_N y k_A . El ajuste de los tiempos medidos a (1.5.38) proporciona también $-\log(k_{NA}/k_{AN}) = pK_a^*$ (Tabla 3.2.II). Las series de decaimiento de fluorescencia se llevaron a cabo con concentraciones de ácido análogas a las de fluorescencia en estado estacionario, de modo que H_2O sería una base compitiendo con $HClO_4$ y el pH o $[H^+]$ deben calcularse según el pK_a de la molécula y el del H_2O en acetonitrilo. Como se ignora este último dato, se ha considerado que, al haber obtenido un comportamiento monótono en todas las series, las soluciones de ácido añadidas actuaban como ácido fuerte, calculando el pH según la concentración $[HClO_4]$ y el pK_a .

3.2.4 Espectros de excitación

La comparación entre los espectros de absorción y excitación realizados sobre soluciones que contenían sólo una especie, revela un comportamiento vaviloviano de estos compuestos, tanto en DMSO como en acetonitrilo.

3.2.5 Eficiencias cuánticas

Las eficiencias cuánticas se midieron según se detalló en el apartado 2.3 y, debido al comportamiento vaviloviano de las especies, se excitó en el máximo de absorción. Se obtuvieron valores relativamente altos para todas las especies tanto en DMSO como en acetonitrilo (Tabla 3.2.II).

3.2.6 Estados electrónicos

Las discusiones recogidas en el apartado 1.3 y que aplicamos a M1, M2, M3, son también válidas para N1 y N2. En principio, la transición de más baja energía sería una de tipo $n-\pi^*$, por tratarse de heterociclos de nitrógeno [CalPi66], [JaOr62], [Mu63a]. A partir de los resultados obtenidos, no es posible hacer ningún tipo de afirmación categórica. Uno de los criterios más usados para la identificación de bandas es el desplazamiento de éstas con la polaridad del solvente, que no ha sido observado. Por otro lado, las altas eficiencias cuánticas y coeficientes de extinción molar son más típicos de una transición $\pi-\pi^*$ que de una $n-\pi^*$.

Compuesto Solvente	Forma Molecular	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ emisión	$\Delta\lambda$ (nm)	τ (ns)	pK_a^*	ϕ_f
N1 DMSO	N*	418	70	$\tau_N = 4.3 \pm 0.1$	—	0.69
N2 DMSO	N*	456	97	$\tau_N = 4.8 \pm 0.1$	—	0.30
N1 AN	N*	413	69	$\tau_N = 5.2 \pm 0.1$	2.3 ± 0.2	0.68
	A*	413	69	$\tau_A = 3.2 \pm 0.1$		0.37
N2 AN	N*	469	87	$\tau_N = 6.7 \pm 0.1$	4.0 ± 0.5	0.34
	A*	464	88	$\tau_A = 9.1 \pm 0.1$		0.71

Tabla 3.2.II Datos de los espectros de emisión, eficiencias cuánticas, tiempos de vida y pK_a^* de los compuestos N1, N2 en DMSO y acetonitrilo (AN).

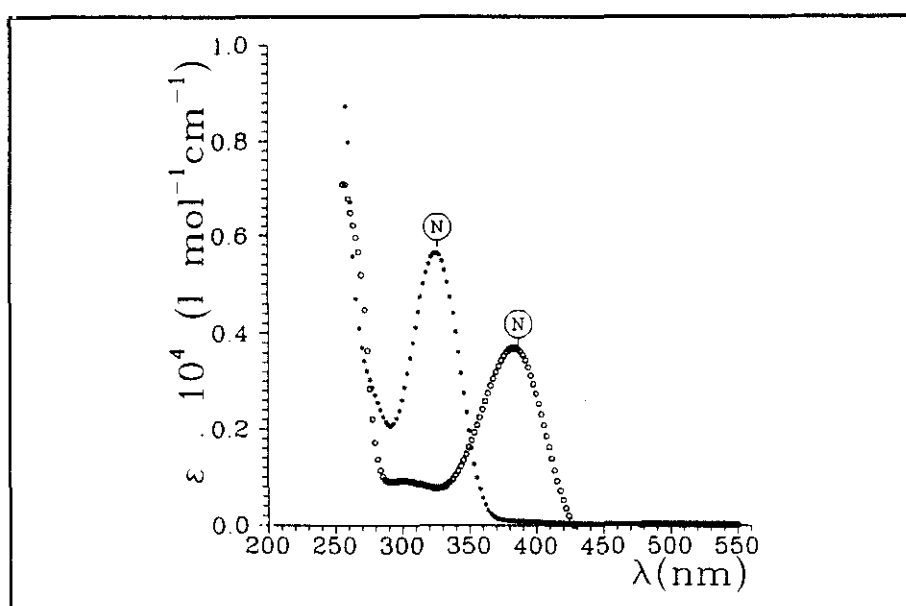


Figura 3.2.1 Coeficientes de extinción molar de N1(*), N2(○) en DMSO.

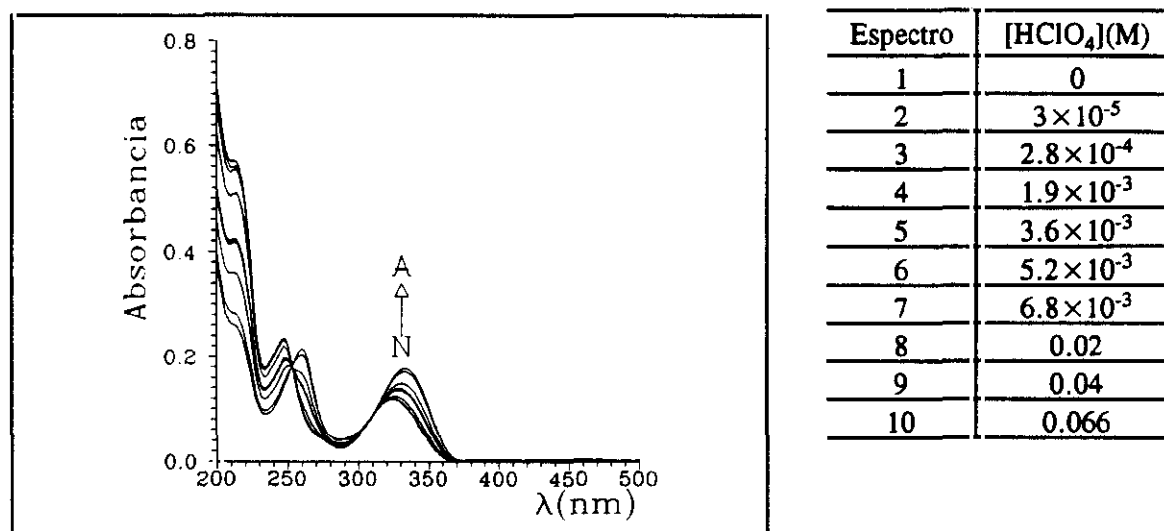


Figura 3.2.2a Serie de espectros de absorción de N1 en acetonitrilo. Acidificación.
 $[M]_0 = 3 \times 10^{-5}$ M.

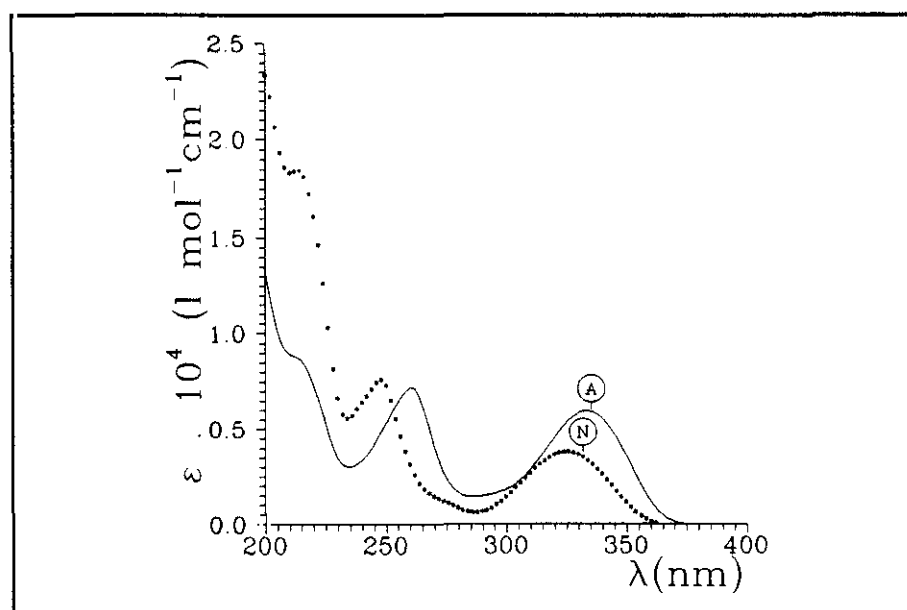


Figura 3.2.2b Coeficientes de extinción molar de las formas límite de N1 en acetonitrilo.

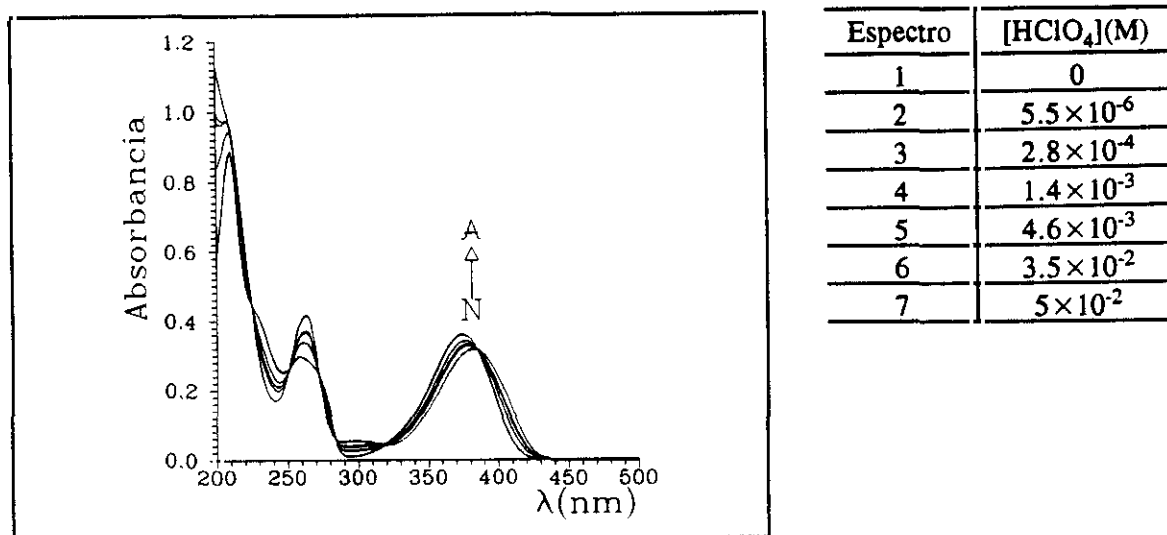


Figura 3.2.3a Serie de espectros de absorción de N₂ en acetonitrilo. Acidificación.
 $[M]_0 = 4.6 \times 10^{-5}$ M.

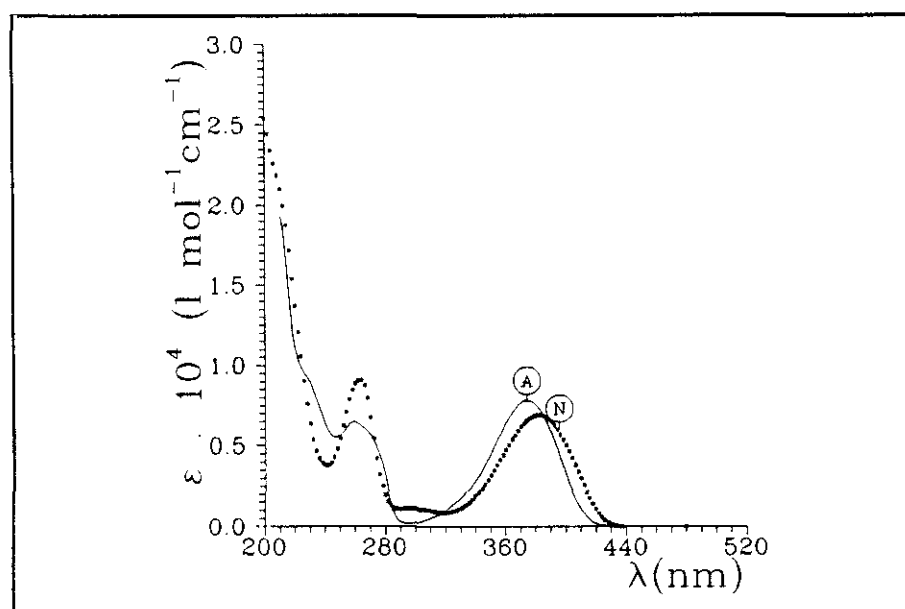


Figura 3.2.3b Coeficientes de extinción molar de las formas límite de N₂ en acetonitrilo.

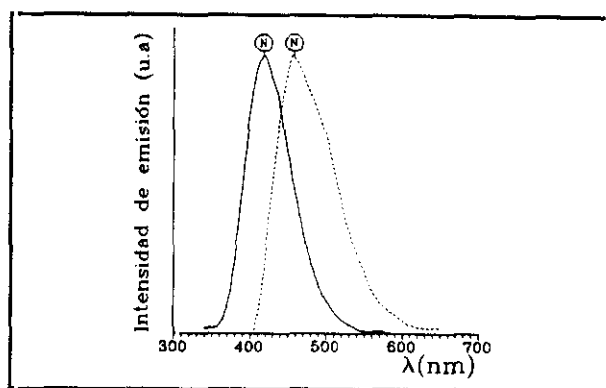


Figura 3.2.4 Espectros de fluorescencia de la forma N de N1(—) y N2(--) en DMSO.
N1: $[M]_0 = 3.7 \times 10^{-5}$ M, N2: $[M]_0 = 5.1 \times 10^{-5}$ M.

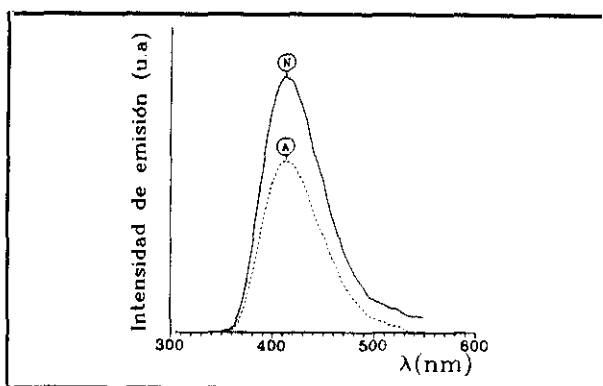


Figura 3.2.5 Espectros de fluorescencia de las formas N(—) y A(--) de N1 en acetonitrilo.
 $[M]_0 = 2.95 \times 10^{-5}$ M, N: $[\text{HClO}_4]_0 = 0$ M, A: $[\text{HClO}_4] = 4 \times 10^{-2}$ M.

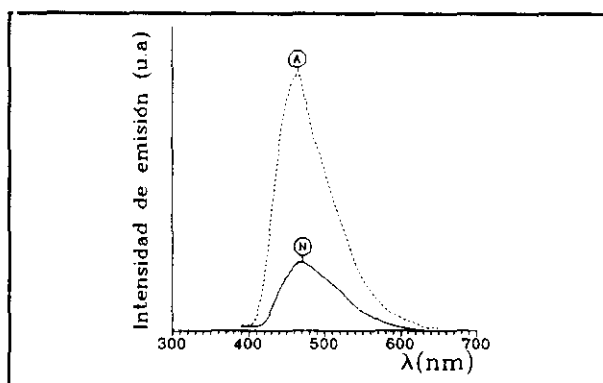


Figura 3.2.6 Espectros de fluorescencia de las formas N(—) y A(--) de N2 en acetonitrilo.
 $[M]_0 = 4.6 \times 10^{-5}$ M, N: $[\text{HClO}_4]_0 = 0$ M, A: $[\text{HClO}_4] = 0.14$ M.

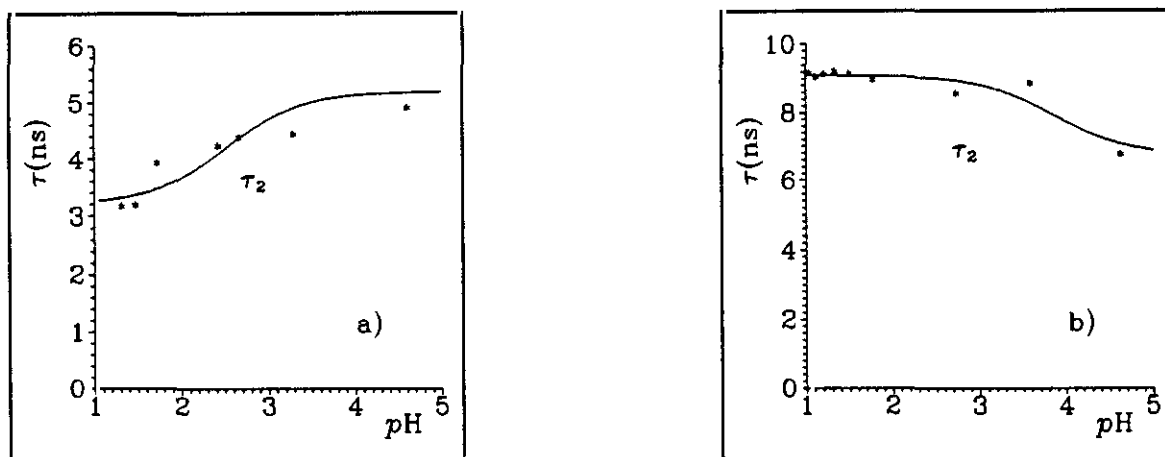


Figura 3.2.7a y b Tiempos de decaimiento de N1(a) y N2(b) en acetonitrilo, para el equilibrio

$N^* + H^+ \rightleftharpoons A^*$. * puntos experimentales; — ajuste a (1.5.38):

a) $k_A = (1/3.2) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $k_N = (1/5.2) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $-\log(k_{NA}/k_{AN}) = 2.3$;

b) $k_A = (1/9.1) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $k_N = (1/6.7) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $-\log(k_{NA}/k_{AN}) = 4.0$.

Capítulo 4

Efecto láser en colorantes

4.1 Láseres de colorante

El término colorante tiene motivos puramente históricos y sirve para denominar las moléculas orgánicas con enlaces dobles conjugados. Estos compuestos absorben radiación por encima de los 200 nm, llegando incluso al infrarrojo y por tanto su emisión abarca del ultravioleta cercano al infrarrojo próximo, siendo el visible su zona de operatividad por excelencia. En [SteRu68], [SchäSna73] se encuentra una discusión sobre estas moléculas orgánicas y las características que deben tener para ser consideradas un buen medio láser.

El esquema de la figura 4.2.1 resume los procesos radiativos y no radiativos típicos que existen en una molécula de colorante y que se detallan en el apartado 4.2.1. La transición más importante en la emisión láser es la señalada como 3→2, de modo que un láser de colorante debe reunir aquellas características espectroscópicas que potencien una gran acumulación de población en el nivel S_1 y una pérdida de población en S_1 sólo a través del proceso radiativo 3-2. Centrando el estudio en colorantes en disolución, se pueden distinguir los siguientes procesos, en función de esta característica deseada:

• Procesos internos (Figura 4.2.1)

Absorción: Con objeto de acumular población en el nivel S_1 empleando las potencias de bombeo de las que se dispone usualmente, los colorantes deben absorber intensamente, ello supone unos coeficientes de extinción molar con valores en el entorno $\epsilon \sim 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ [UzhiYu92].

Emisión: Se requiere que la transición radiativa 3-2 sea muy probable. Algunos autores [KraUzhi82], [MaGa83] estiman que la sección eficaz de emisión debe tener al menos valores de

$\sigma_e \sim 3\text{-}5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Además, la banda de fluorescencia debe solapar poco con la banda de absorción de la transición $S_0 \rightarrow S_1$, para que no disminuya la intensidad de radiación, es decir son deseables largos corrimientos de Stokes, o poca autoabsorción.

En cuanto a las transiciones no radiativas, pueden existir procesos de cruzamiento de sistemas y de conversión interna.

Cruzamiento de sistemas: La presencia del nivel T_1 afecta negativamente a la emisión láser de los colorantes. Esto es debido, por un lado, a la pérdida de población del nivel S_1 causada por la transición $S_1 \rightarrow T_1$ y por otro porque, al haber población en T_1 , se puede absorber radiación de la transición $S_1 \rightarrow S_0$, originando la transición $T_1 \rightarrow T_m$. Así pues, es deseable una baja probabilidad de cruzamiento de sistemas, k_1^{CS} .

Conversión interna: La vía de desexcitación no radiativa del nivel S_1 al S_0 se produce por conversión interna. Se requiere por tanto una k_1^{CI} pequeña.

Como la eficiencia cuántica de fluorescencia viene dada por $\phi_f = (1/\tau_0)/(1/\tau_0 + k_1^{CS} + k_1^{CI})$, un buen colorante debe tener $\phi_f \sim 1$.

● Procesos externos

Otros procesos que contribuyen a la pérdida de población en el nivel S_1 son:

Fotólisis: La molécula puede romperse en el estado excitado y los productos de reacción pueden no volver a reaccionar en el estado fundamental, o bien absorber la emisión láser.

Procesos de transferencia de energía o de carga: Una molécula excitada del colorante (donador) tiene la posibilidad de ceder su energía o carga a un aceptor, que puede ser el disolvente u otra molécula (por ejemplo impurezas presentes en la disolución), formando un agregado intermedio en el estado excitado.

Reacciones químicas: Un caso muy frecuente es el de apagamiento de la fluorescencia debido a un agente Q presente en la disolución (frecuentemente O_2 , los propios protones de un ácido, H_2O ...). En este caso tenemos una vía extra de desactivación cuyo comportamiento dinámico está regido por $k_Q[Q]$ (Apartado 1.3).

Otros tipos de reacciones químicas, que ha adquirido mucha relevancia últimamente son las reacciones ácido-base, que pueden dar lugar a láseres de transferencia de protones [ChouMcMo84]. Los procesos de intercambio de protones pueden clasificarse en intra e intermoleculares. Información general al respecto puede encontrarse en [Ka87], [UzhiYu92] y

[KoHu86]. Concretamente en [UzhiYu92] se hace una revisión sobre láseres fotoquímicos en el caso de reacciones rápidas de fototransferencia y da una serie de criterios para la selección de sistemas ácido-base efectivos. Estos criterios se han deducidos de los generales para colorantes, ya mencionados en el apartado de procesos internos, y de consideraciones sobre los procesos indicados en el diagrama 4.1.1, válido tanto para transferencia inter como intramolecular y se detallan continuación:

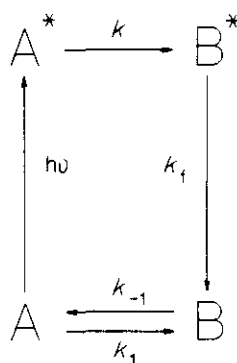


Figura 4.1.1 Diagrama de un sistema ácido-base, según [UzhiYu92].
 B: especie básica, A: especie ácida; ν : frecuencia de absorción de la especie A;
 k_f constante radiativa de la especie B*;
 k_1 , k_{-1} constantes de protonación y desprotonación en el estado fundamental;
 k constante de desprotonación en el estado excitado.

1. El compuesto inicial (aquel que absorbe la luz excitadora y experimenta la reacción fotoprotolítica) debe absorber fuertemente la radiación excitadora. Ya se había mencionado que para ello ha de cumplirse $\epsilon \sim 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$.

2. La reacción de prototransferencia debe ser rápida y de alta eficiencia (y, consecuentemente, los procesos no radiativos de desactivación asociados a la especie inicial deben ser poco eficientes). La constante cinética de transferencia protónica ha de ser competitiva con los procesos de desactivación radiativos y no radiativos.

3. El producto de una reacción protolítica debe tener una eficiencia cuántica de fluorescencia ϕ_f bastante alta. No puede darse un límite inferior para ϕ_f , pero del análisis de ésta en compuestos conocidos que son medios láser, puede concluirse que, para las potencias de bombeo utilizadas normalmente y cumpliéndose el criterio 2, ϕ_f debe ser ≥ 0.2 .

4. Las propiedades ácido-base del compuesto inicial deben cambiar sustancialmente como resultado de la excitación.

5. El producto de una reacción de fototransferencia protónica tiene que experimentar una transición radiativa con una intensa fuerza de oscilador. Analizando la sección eficaz de emisión de compuestos emisores láser se encuentra $\tau_0 < 10$ ns.

6. Con objeto de producir grandes inversiones de población entre los estados S'_1 y S'_0 (estados electrónicos del producto), el estado S'_0 debe vaciarse rápidamente. Es decir, en el estado fundamental ha de ser más rápida la reacción de prototransferencia en el sentido contrario al del excitado ($k_{-1} > k_1$).

7. Los espectros de absorción del compuesto inicial ($S_0 \rightarrow S_n$, $S_1 \rightarrow S_n$) y del producto de la reacción de transferencia protónica ($S'_0 \rightarrow S'_n$, $S'_1 \rightarrow S'_n$) debe mostrar un solapamiento mínimo con el espectro de fluorescencia ($S'_1 \rightarrow S'_0$) de ese producto. Es decir, las densidades ópticas de las transiciones mencionadas a la longitud de onda de emisión láser deben ser menores que 0.01.

8. El compuesto inicial y el producto de fototransferencia protónica han de estar caracterizados por una baja concentración de moléculas en el estado triplete en estado estacionario, es decir se quiere que la transición $S_1 \rightarrow T_1$, $S'_1 \rightarrow T'_1$ sea lenta y $T_1 \rightarrow S_0$, $T'_1 \rightarrow S'_0$ rápidas.

9. Tanto el compuesto inicial como el producto deben tener una buena estabilidad fotoquímica.

Entre las reacciones que ya han presentado transferencia de protones efectiva para el fenómeno láser se encuentra la del tipo $N + H^+ \rightleftharpoons NH^+$ (compuestos azoaromáticos) [UzhiYu92], que es el tipo de reacción presente en los compuestos en estudio.

4.2 Ecuaciones láser para una especie

4.2.1 Ecuaciones

La descripción correcta del fenómeno láser se hace en el marco de la electrodinámica cuántica para el campo electromagnético en interacción con la materia en segunda cuantificación, para dar lugar a las ecuaciones de campo acoplado. Si se tienen en cuenta mecanismos de disipación y el proceso de bombeo, se llega a las ecuaciones de campo extendidas. Con ellas se describen características como la anchura de línea y las fluctuaciones en intensidad.

Las ecuaciones semiclásicas se obtienen promediando las fluctuaciones causadas por el

bombeo y las pérdidas. Estas ecuaciones no pueden explicar fenómenos tales como el ancho de línea u otros fenómenos de fluctuaciones, pero pueden aplicarse al cálculo de corrimiento en frecuencias, pulsaciones temporales de las poblaciones, oscilaciones de relajación no amortiguadas, el fotoeco, pulsos ultracortos, superradiancia, atrapamiento de fase, generación de armónicos, efectos de modulación, transiciones cuánticas múltiples con fases correctas o dispersión Raman y Brillouin estimuladas.

Si además se desprecian todas las fluctuaciones de fase entre el campo y los átomos, se obtienen las ecuaciones de balance, muy útiles para entender características generales del láser tales como la condición umbral, potencia de salida, coexistencia de modos, cascadas láser, láseres de pulso gigante y oscilaciones de relajación amortiguadas. [SchäWi76] contiene la teoría cuántica del láser de colorante y [Ha83] las diferentes aproximaciones al problema y su aplicación a los diversos fenómenos. En general puede decirse que para que sean válidas las ecuaciones de balance, debe verificarse que los procesos de pérdida de fase en la materia sean muy rápidos comparados con otros tiempos propios del proceso [Ta63]. En un colorante este proceso de pérdida de fase está asociado a la desorientación que sufren las moléculas por interacción con el solvente. Como, además, los tipos de fenómenos que vamos a poner en evidencia experimentalmente se justifican bien con las ecuaciones de balance, será esta la aproximación que consideremos para describir el fenómeno láser en nuestro medio de colorante.

Poco después de la detección de efecto láser en una disolución de moléculas orgánicas, se modelizó de forma sencilla el proceso [SoLa67]. Operando en el marco de las ecuaciones de balance para las poblaciones y de propagación de la densidad de radiación, un tratamiento completo exigiría el empleo de dependencia espacio-temporal y espectral de las magnitudes involucradas. Nuestra geometría de trabajo se especifica en las figuras 4.2.2 y 4.2.3. Algunos autores ([JuFla77], [BruPa82], [WeBa69], [MeBe86], [Li75], [MiMa71], [AtPa73], [GueIpa86]) prescinden del tratamiento espacial de las ecuaciones, para explicar características como: evolución espectral, emisión de banda ancha y sintonización, potencia de salida, oscilaciones de relajación y bloqueo de inyección; mientras que otros en cambio ([AtPa73], [HaMa80], [MuHa80], [Fla78], [GaHa75], [DuFla78], [MeFla76], [FlaMe73], [ToRa84]) señalan la importancia de incluir al menos la coordenada en la dirección de amplificación (x), debido por ejemplo a las inhomogeneidades espaciales que se generan en resonadores de reflectancia no muy alta [MuHa80], [AtPa73]. Flamant en [Fla78] alude a la malinterpretación de fenómenos como las

oscilaciones de relajación, que no sucederían si se considerara la dependencia espacial en las ecuaciones de balance en la formulación del fenómeno. También hay pruebas experimentales de la inhomogeneidad espacial de la inversión de población en la emisión espontánea amplificada (ASE) [KetBor77]. Por todo ello se cree conveniente considerar la dependencia respecto a la coordenada x . Como además se utilizarán medios largos, del orden de los centímetros (en 1 ns la luz recorre 30 cm) y nuestros tiempos de operación son del orden de los nanosegundos, es de esperar una fuerte dependencia de la distribución de las poblaciones con la posición.

En [HaMa80] se considera la inclusión de la coordenada en la dirección de bombeo y (y es la coordenada transversa en figura 4.2.3) y se comenta cómo la dependencia espacial de la radiación láser en el medio en esa dirección transversa se ve influida únicamente por el tipo de dependencia de la intensidad de bombeo en función y . Por ello no se ha incorporado dicha dependencia en las ecuaciones. Sin embargo ya veremos que una buena estimación de la energía de salida requiere el tratamiento en la coordenada y .

Con respecto a la coordenada z , un análisis riguroso exigiría su incorporación en las ecuaciones, debido a que el bombeo no es homogéneo en esa dirección, sino que, frecuentemente, adopta un perfil gaussiano (línea punteada en la figura 4.2.3). Sin embargo, se va a considerar bombeo homogéneo en esa dirección (línea continua en figura 4.2.3), así como en x .

De este modo se va a trabajar con un problema espacialmente unidimensional, dado el alto factor de forma (longitud en la dirección de amplificación/longitud de penetración de la radiación excitadora). [CherChris91], [LoEgg86] y [TaNi92] proponen un tratamiento tridimensional para situaciones con bajo factor de forma (colorantes bombeados por lámpara). [Sa89] sugiere igualmente un tratamiento tridimensional para gases, que otros autores usan para láseres de colorante. Consideraremos en principio que el medio ocupa todo el resonador.

Debido al régimen de funcionamiento que se va a utilizar experimentalmente, las ecuaciones se formulan para un sólo modo (las dimensiones de resonador utilizadas producen un sólo modo transversal, TEM_{00} , y no se operará en ningún régimen de selección de modos longitudinales). En cuanto a la dependencia respecto a la frecuencia que se considerará en las ecuaciones, tengamos presente que, en los láseres de colorante a temperatura ambiente, el ensanchamiento térmico producido en los niveles vibracionales por interacción con el medio es

mucho mayor que el ensanchamiento inhomogéneo propio de dichos niveles y el medio se comporta como si tuviera ensanchamiento homogéneo (espectros de absorción y emisión sin estructura vibracional a temperatura ambiente es el caso que se encuentra frecuentemente). Un ensanchamiento inhomogéneo produce el efecto de quemado espectral (hole-burning) [BaSte68], [ToRa84], [Ca80], y se ha encontrado en algunas sustancias. [BaSte68] da evidencia experimental de un caso de ensanchamiento inhomogéneo en el estado fundamental, que influye en el comportamiento temporal y espectral del pulso láser. En nuestros colorantes no hay evidencia de ensanchamiento inhomogéneo, de modo que consideraremos las poblaciones independientes de la frecuencia y también por tanto las constantes de probabilidad de los procesos de desexcitación. Asimismo [JuFla77] menciona que para flujos menores que 10^{20} fotones $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, las bandas de absorción y emisión de moléculas grandes en disolventes pueden considerarse homogéneas. Sin embargo es necesario conservar la dependencia en ν en las secciones eficaces σ , ineludiblemente, en la intensidad de radiación, debido a la evolución espectro-temporal típica de los láseres de colorante (estrechamiento espectral).

El esquema de niveles considerado en la figura 4.2.1 se propone para una sola especie, donde se han despreciado procesos intermoleculares, aunque algunos autores ([SmiZa75], [BaGi76], [BaStu72]) comentan que el hecho de que el solvente cambie las características espectrales y de emisión estimulada obligaría a considerar procesos intermoleculares. Tampoco se han incluido efectos de productos de degradación, estudiados en [KniFla85], ni la existencia de desactivadores (quenchers) del triplete [Ke70], que sin embargo suelen estar presentes en las disoluciones (O_2).

No se tendrán en cuenta efectos de temperatura ni de polarización. Estudios sobre la polarización de la radiación de los láseres de colorante puede encontrarse en [PiCher90], [JiCa91], [MorDu79], [ArZhi88]. Respecto a otros efectos que puedan producirse en el resonador, se prescindirá de las pérdidas por modos oblicuos (off axis), de los efectos ópticos originados por gradientes térmicos, efectos espaciales de ondas estacionarias u ondas de choque (propias de excitación con lámpara), estudiados en [Mor79]. Las pérdidas por difracción pueden verse tratadas de una forma geométrica simple en [NaDas85] y no las incluimos aquí, salvo eventualmente englobadas con otros factores de pérdidas.

Además de todas estas consideraciones, ciertos autores [Ke70], [FlaMe73] se limitan a

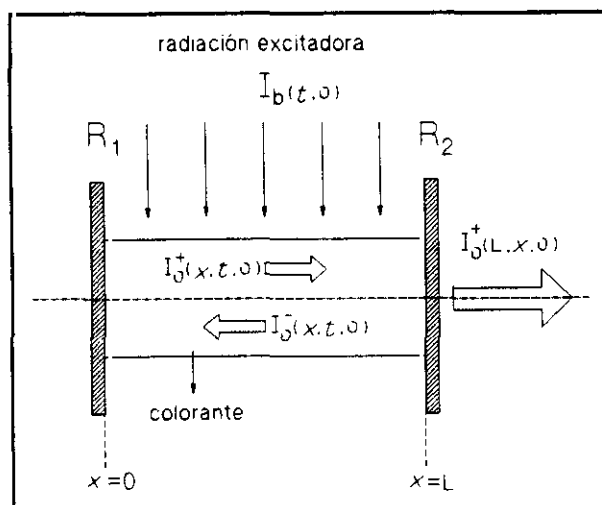


Figura 4.2.2 Vista superior del resonador considerado en el modelo numérico.

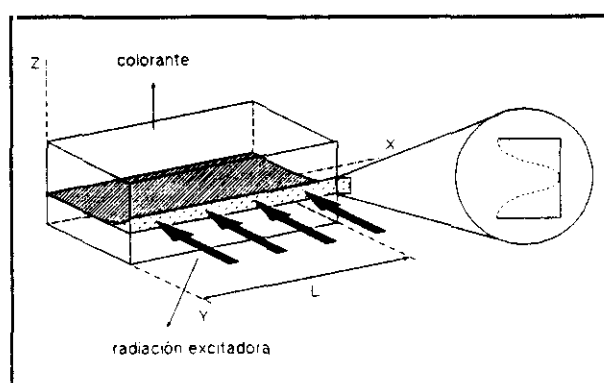


Figura 4.2.3 Perspectiva tridimensional del medio amplificador y geometría de bombeo utilizada en el modelo numérico.

Se ha adoptado la siguiente notación:

S_0 , S_1 , S_n , T_1 , T_m son los niveles electrónicos singlete y triplete.

σ_a y σ_{1a} son las secciones eficaces de absorción desde el singlete fundamental y primer excitado.

σ_a viene dada por (1.2.6).

σ_b es la sección eficaz de absorción a la longitud(es) de onda de la radiación de bombeo.

σ_T es la sección eficaz de absorción del primer triplete.

σ_e es la sección eficaz de emisión desde el primer singlete excitado. La emisión desde este nivel tiene un tiempo de vida natural τ_0 y un tiempo de vida radiativo τ , de modo que la eficiencia cuántica de fluorescencia viene dada por $Q_0 = \tau/\tau_0$.

Las constantes de relajación entre subniveles vibracionales se han denominado k_0^r , k_1^r , k_{1T}^r y son

muy grandes, llevando asociados tiempos de vida muy cortos (10^{-12} s) en comparación con la emisión (10^{-9} s), de modo que prescindimos de ellas.

Las constantes de conversión interna (CI) entre estados de la misma multiplicidad se designan con el superíndice CI. k_n^{CI} , k_m^{CI} son también muy grandes (10^{11} - 10^{13} s $^{-1}$) y supondremos la población total de los singletes en el estado S_1 y acoplada a la radiación en el proceso de emisión, es decir ensanchamiento homogéneo. La vía de desexcitación k_1^{CI} supondremos que no existe o es despreciable. k_1^{CS} es la constante de cruzamiento del sistema S_1 al T_1 y puede tener un valor entre 10^6 y 10^{11} s $^{-1}$. Como se ha considerado k_1^{CI} despreciable, asumimos entonces que toda la desexcitación no radiativa desde el estado S_1 es por vía triplete y por tanto $Q_0 = (1/\tau_0)/(1/\tau_0 + k_1^{CS})$. k_{ST}^{CS} es la constante de cruzamiento de sistemas para la fosforescencia y el tiempo de vida del triplete viene dado por $\tau_T = 1/k_{ST}^{CS}$ y frecuentemente tiene un valor de 10^2 a 10^3 s $^{-1}$.

Al excitar el colorante, se produce una transición de absorción del nivel 1 al 4 (Franck-Condon), que rápidamente se relaja al 3 para emitir al estado Franck-Condon 2, que a su vez se relaja hasta el 1. Este es el comportamiento típico de un láser a 4 niveles. Una molécula que ha sido excitada al nivel 4 puede sufrir otros procesos de desactivación aparte del que acabamos de describir (como ya se vio en el apartado 4.1), pudiendo pasar al triplete T_1 y desactivarse con la constante k_{1T}^r al nivel vibracional más bajo de T_1 , desde donde puede absorber al T_m o emitir fosforescencia al S_1 . La vía T_1 - S_1 no es posible porque el estado vibracional más bajo de T_1 está mucho más bajo que S_1 y se necesita una elevada energía de activación. Desde S_1 también es posible puede sufrir una transición al nivel S_n por absorción, pero, como normalmente las desexcitaciones S_n - S_0 son muy rápidas, no las tendremos en cuenta.

Pasemos a especificar las ecuaciones que describen el proceso de amplificación de radiación en un medio de colorante [GaHa75]:

$I_\nu^\pm(x,t,\nu)$ designará las densidades espectrales de intensidad de fotones (número de fotones por unidad de intervalo de frecuencia y unidad de área y tiempo) que se propagan en un sentido y el contrario en el medio activo (Figura 4.2.2). $N_0(x,t)$, $N_1(x,t)$ y $N_2(x,t)$ serán las concentraciones de moléculas en los estados S_0 , S_1 , T_1 y $N_T(x,t)$ la concentración total de moléculas. Por otro lado denominaremos:

$v(\nu)$ = velocidad de la luz en el medio

Q_0 = eficiencia cuántica

τ = tiempo de decaimiento del nivel láser, $\tau_0 = \tau/Q_0$ = tiempo de vida natural del nivel láser

τ_T = tiempo de vida del nivel T_1 ($\tau_T = \tau_{ph} + 1/k_{ST}^{CS}$)

$R_1(\nu)$, $R_2(\nu)$ = reflectividades de los espejos del resonador

L = longitud del resonador

$\sigma_e(\nu) - \sigma_{1a}(\nu)$ diferencia entre las secciones eficaces de la emisión $S_1 - S_0$ y la absorción $S_1 - S_2$. En colorantes [BaSte68], las relajaciones no radiativas son más rápidas que las radiativas y puede considerarse que el espectro de emisión durante el proceso láser es el espectro de fluorescencia en el estado estacionario y por tanto σ_e viene dada por (1.2.12) y puede prescindirse de $\sigma_{1a}(\nu)$

$\sigma_a(\nu)$ = sección eficaz de absorción de la transición $S_0 - S_1$, dada por (1.2.6)

$\sigma_b(\nu)$ = sección eficaz de absorción de $S_0 - S_1$ a la longitud de onda de bombeo

Ω = ángulo sólido que subtiende la emisión láser del medio activo y que se puede estimar como área de la zona activa/(longitud del resonador)², es decir $\pi(d/2)^2/L^2$, donde d es la longitud de penetración. d puede calcularse usando la ley de Lambert-Beer $d = 1/(\epsilon_b N_T/N_A)$, con lo que $\Omega = 4\pi / (L \epsilon_b N_T/N_A)^2$

$\sigma_T(\nu)$ = sección eficaz de absorción del triplete (transición $T_1 - T_2$)

$F_\nu(\nu)$ = densidad espectral de emisión, normalizada a área unidad, $F_\nu(\nu) = f_\nu(\nu) / (\int f_\nu(\nu) d\nu)$

$I_b(t, \nu)$ = densidad espectral de intensidad de bombeo (número de fotones por unidad de tiempo y área y unidad de intervalo de frecuencia).

Las ecuaciones de balance para la propagación de la densidad de radiación y para las poblaciones vienen dadas por

$$\begin{aligned} \frac{1}{v(\nu)} \frac{\partial I_\nu^\pm(x, t, \nu)}{\partial t} \pm \frac{\partial I_\nu^\pm(x, t, \nu)}{\partial x} = \\ = [\sigma_e(\nu) N_1(x, t) - \sigma_a(\nu) N_0(x, t) - \sigma_T(\nu) N_2(x, t)] I_\nu^\pm(x, t, \nu) + \\ + \frac{N_1(x, t) \Omega_a \Omega}{\tau 4\pi} F_\nu(\nu) \end{aligned} \quad (4.2.1)$$

donde el último término de esta ecuación da cuenta de la emisión espontánea en el ángulo dado por la apertura de la zona activa,

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1(x,t)}{\partial t} = & N_0(x,t) \int \sigma_b(\nu) I_b(t,\nu) d\nu - N_1(x,t) \int \sigma_e(\nu) [I_\nu^+(x,t,\nu) + I_\nu^-(x,t,\nu)] d\nu + \\ & + N_0(x,t) \int \sigma_a(\nu) [I_\nu^+(x,t,\nu) + I_\nu^-(x,t,\nu)] d\nu - \frac{N_1(x,t)}{\tau} \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

$$\frac{\partial N_2(x,t)}{\partial t} = \left[\frac{1-Q_0}{\tau} \right] N_1(x,t) - \frac{1}{\tau_T} N_2(x,t) \quad (4.2.3)$$

$$N_T(x,t) = N_0(x,t) + N_1(x,t) + N_2(x,t) \quad (4.2.4)$$

y se deben verificar las condiciones de contorno, en los extremos del resonador,

$$I_\nu^+(0,t,\nu) = R_1(\nu) I_\nu^-(0,t,\nu) \quad (4.2.5)$$

$$I_\nu^-(L,t,\nu) = R_2(\nu) I_\nu^+(L,t,\nu) \quad (4.2.6)$$

Estas son las ecuaciones generales que describirían un proceso láser en un medio de colorante con ensanchamiento homogéneo bajo un bombeo transversal espacialmente homogéneo y con dependencia temporal arbitraria en cualquier tipo de resonador en el que no haga falta considerar acoplamiento entre modos.

Nosotros vamos a trabajar siempre bajo las siguientes condiciones experimentales:

- Bombeo por láser monocromático y homogéneo espacialmente, con lo que $I_b(t,\nu) = \delta(\nu - \nu_0) I_b(t)$. Operaremos siempre en condiciones de excitación con un sólo pulso, de modo que no consideraremos el estado estacionario, resuelto ya analíticamente en [HaMa80]. Además τ_T es muy largo (ms) comparado con el resto de los tiempos involucrados en el proceso, de modo que prescindiremos del segundo término de la ecuación (4.2.3), como habíamos mencionado

previamente.

- Consideraremos que no hay absorción S_1-S_2 .
- Igualmente prescindiremos de la absorción T_1-T_2 , es decir $\sigma_T=0$. Así, la población del estado S_1 que no se desexcita radiativamente, pasa al nivel T_1 (recuérdese que se había considerado k_1^{CI} despreciable). Al bombear con un pulso corto, el nivel T_1 se va llenando progresivamente, perdiéndose esta población, dado que no hay tiempo para una desexcitación vía T_1-S_0 (τ_T es mucho más largo que otros tiempos). Como veremos, en la mayoría de los casos tratados, la población del estado S_1 será del orden del 1% respecto a la del estado fundamental. Así, durante el pulso de bombeo, el estado T_1 acumulará poca población y es razonable ignorar los procesos T_1-S_0 , T_1-T_2 . La pérdida de población en S_1 por vía no radiativa, podría obtenerse también considerando la desexcitación por la transición S_1-S_0 (sin despreciar k_1^{CI}). Esta modelización repoblaría el nivel fundamental. Como ya hemos mencionado, en los casos tratados la población del estado S_1 y la acumulada en el T_1 van a ser pequeñas comparadas con la del fundamental, de modo que no habrá gran diferencia entre un modelo y otro.
- Consideraremos $R_1(\nu)$, $R_2(\nu)$, y $v(\nu)$ constantes en el rango de fluorescencia y emisión láser.

● Resolución numérica:

Los intentos realizados de resolución numérica con métodos convencionales han presentado problemas de convergencia graves, por lo que se ha diseñado un algoritmo especial adaptado a nuestras ecuaciones, desarrollado en función de la física del problema, y por ello procederemos a su descripción detallada. Así, si llamamos

$$\begin{aligned} \gamma(x,t,\nu) &= \sigma_e(\nu)N_1(x,t) - \sigma_a(\nu)N_0(x,t) \\ \beta(x,t,\nu) &= \frac{N_1(x,t,\nu)Q_0\Omega}{\tau 4\pi} F_r(\nu) \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

entonces, conocidos los valores de la intensidad y las poblaciones en el tiempo t y considerando la longitud L del medio láser dividida en intervalos de longitud Δx , podemos calcular ambas magnitudes en el tiempo $t+\Delta t$ en todo x ($\Delta t = \Delta x/v$) (cuando el medio láser no ocupa toda la longitud L del resonador, la luz lleva velocidad v en el medio colorante y c en el aire). Para ello utilizamos la solución exacta de (4.2.1), considerando γ y β constantes, lo cual es equivalente a considerar distribuciones homogéneas de población. Dicha solución viene dada por:

$$I^+(x,t) = e^{\gamma x} I^+(0,t-x/v) - \beta(1-e^{\gamma x})/\gamma \quad (4.2.8)$$

$$I^-(x,t) = e^{\gamma(L-x)} I^-(L,t-(L-x)/v) - \beta(1-e^{\gamma(L-x)})/\gamma$$

Si prolongamos la solución en un punto, a otro

$$I_\nu^\pm(x \pm \Delta x, t + \Delta t, \nu) = I_\nu^\pm(x, t, \nu) e^{\gamma(x,t,\nu)\Delta x} - \frac{\beta(x,t,\nu)}{\gamma(x,t,\nu)} (1 - e^{\gamma(x,t,\nu)\Delta x}) \quad (4.2.9)$$

y con las condiciones de contorno

$$I_\nu^+(\Delta x, t + \Delta t, \nu) = R_1 I_\nu^-(0, t, \nu) e^{\gamma(0,t,\nu)\Delta x} - \frac{\beta(0,t,\nu)}{\gamma(0,t,\nu)} (1 - e^{\gamma(0,t,\nu)\Delta x}) \quad (4.2.10)$$

$$I_\nu^-(L - \Delta x, t + \Delta t, \nu) = R_2 I_\nu^+(L, t, \nu) e^{\gamma(L,t,\nu)\Delta x} - \frac{\beta(L,t,\nu)}{\gamma(L,t,\nu)} (1 - e^{\gamma(L,t,\nu)\Delta x}) \quad (4.2.11)$$

Para hallar las poblaciones en el tiempo t , se debe sustituir la solución de (4.2.9) en (4.2.2-4) e integrar dichas ecuaciones. Empleando el método de integración de Euler se tiene:

$$\begin{aligned} N_1(x, t+dt) = & N_1(x, t) + dt \left(N_0(x, t) \int \sigma_b(\nu) I_b(t, \nu) d\nu - N_1(x, t) \int \sigma_e(\nu) [I_\nu^+(x, t, \nu) + I_\nu^-(x, t, \nu)] d\nu + \right. \\ & \left. + N_0(x, t) \int \sigma_a(\nu) [I_\nu^+(x, t, \nu) + I_\nu^-(x, t, \nu)] d\nu - \frac{N_1(x, t)}{\tau} \right) \end{aligned} \quad (4.2.12)$$

$$N_2(x, t+dt) = N_2(x, t) + dt \left(\frac{1-Q_0}{\tau} N_1(x, t) \right) \quad (4.2.13)$$

$$N_0(x, t+dt) = N_T - N_1(x, t+dt) - N_2(x, t+dt) \quad (4.2.14)$$

donde las integrales en ν se han efectuado con el método de Simpson.

Con este algoritmo de resolución, hemos considerado un perfil temporal de excitación en forma de coseno centrado en $t_0 = \Delta\tau$ y con anchura temporal $\Delta\tau$, de área unidad y bombeo

monocromático. Una razón para poner un coseno y no una función tipo gaussiano, por ejemplo, es la de tener intensidad nula al principio y al final del pulso sin introducir discontinuidades en la derivada.

$$g(t) = \frac{1}{2\Delta\tau} \left[1 - \cos\left(\frac{\pi t}{\Delta\tau}\right) \right] \quad 0 \leq t \leq 2\Delta\tau \quad (4.2.15)$$

$$g(t) = 0 \quad \begin{array}{l} t < 0 \\ t > 2\Delta\tau \end{array}$$

Si el bombeo se produce con una energía E_b en la superficie de bombeo S , con fotones de energía $h\nu_b$, la intensidad de bombeo $I_b(t)$ viene dada por

$$I_b(t) = \frac{E_b}{S h \nu_b} g(t) \quad (4.2.16)$$

La sección eficaz de absorción y el espectro de emisión van a estar simuladas por perfiles espectrales gaussianos, con anchura $\Delta\nu$, centrados en la frecuencia ν_0 y normalizados a área unidad,

$$g(\nu_0, \nu) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\pi \Delta\nu} e^{-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu/2} \right)^2} \quad (4.2.17)$$

por tanto si $(\sigma_a)_A$ es el área experimental de la sección eficaz de absorción y ν_{0a} y ν_{0e} las frecuencias centrales de absorción y emisión, respectivamente, se tiene,

$$\sigma_e(\nu) = \frac{c^2 n}{8\pi \nu^2 \tau_0} g(\nu_{0e}, \nu) \quad (4.2.18)$$

$$\sigma_a(\nu) = (\sigma_a)_A g(\nu_{0a}, \nu) \quad (4.2.19)$$

Las ecuaciones se integrarán en 41 frecuencias equidistantes un valor $\delta\nu$. El intervalo total comprende todo el rango ocupado por las bandas de fluorescencia y absorción. El programa se realizó en FORTRAN, doble precisión y se ejecutó en un VAX-9000. El tiempo mínimo de CPU utilizado fue de unos 20 minutos.

4.2.2 Comprobaciones

Con objeto de comprobar el buen funcionamiento del programa, para su posterior utilización en la predicción de efecto láser en moléculas de las que se conocen sus características espectroscópicas, se ha efectuado una serie de pruebas. En ellas se ha intentado reproducir una casuística general típica de láseres de colorante. Los datos citados en los diferentes casos se encuentran resumidos en tablas, al final de este apartado.

Se utilizó como modelo de colorante Rodamina 6G en Etanol. Otros autores han empleado este compuesto como objeto de comparación de resultados teóricos y experimentales por ser bien conocidos sus parámetros espectroscópicos y por su facilidad para producir emisión láser. [WeBa69] corrobora la poca importancia que tiene el triplete en el efecto láser para este compuesto. Como nosotros vamos a despreciar en principio todo efecto del triplete, que no sea la transición S_1-T_1 , en el tratamiento de nuestros compuestos, dado que experimentalmente operaremos siempre con bombeo por pulsos láser de corta duración (láser de N_2 , $\lambda=337$ nm, $\Delta\tau=3.7$ ns), consideramos que este compuesto es apropiado para comprobar el buen funcionamiento de nuestro programa. Los datos espectroscópicos necesarios de Rodamina 6G en Etanol pueden encontrarse en [Berl71], [Ham79], [Sna69], [GaHa75]. El coeficiente de extinción molar ϵ a 337 nm fue medido por nosotros obteniendo un valor de $7104 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$, de acuerdo con el valor de σ_a citado en [GaHa75].

● Comprobaciones previas: En un principio el programa se estructuró para hallar sucesivas soluciones al problema aumentando el número de subdivisiones del medio, disminuyendo así Δx , hasta lograr convergencia. Se ha comprobado que el método de integración converge (5‰ diferencia) para 50 subdivisiones de un medio de 1 cm de longitud, y usualmente se ha operado con ese valor. Se lanzaron tres casos con 51, 72 y 100 subdivisiones del medio de $L=1$ cm, correspondientes a los datos Tabla 4.2.1+R6G+Datos 8. No se observaron diferencias mayores del 5‰ en los parámetros comparados (energía total del pulso, inversión de población mínima y máxima alcanzada, evolución del pulso láser y de la inversión de población).

●**Población en S_1 :** El esquema de niveles propuesto se basa en parte en el hecho de que la población en S_1 es sustancialmente inferior a la de S_0 . Se comprobó que para bombeos de 1mJ/pulso (que será la situación experimental que abordaremos) y resonadores con $R_1 = 1$ (espejo trasero de reflexión total), $R_2 = 0.04$ (lámina de cuarzo como espejo de acoplo), la inversión de población alcanzada en colorantes de 0.95 y 0.1 de eficiencia cuántica resultó del 1% y 5% del total de moléculas respectivamente.

●**Decaimiento de la fluorescencia:** A bajas intensidades de bombeo, muy por debajo del umbral y en ausencia de resonador ($R_1 = R_2 = 0$), la solución de las ecuaciones (4.2.1-4) a la salida del medio debe ser un simple decaimiento exponencial con idéntico τ ($\tau = \tau_0 Q_0$) para todas las longitudes de onda, es decir,

$$I_{\nu}^{-}(0, t, \nu) = I_{\nu}^{+}(L, t, \nu) = A(\nu) e^{-t/\tau} \quad (4.2.20)$$

Para los valores de los parámetros indicados en la tabla 4.2.I+R6G+Datos 1, se obtuvo el comportamiento de la figura 4.2.4. Para diferentes frecuencias ν se hizo un ajuste a una monoexponencial, que reprodujo el valor del tiempo de vida de Rodamina 6G en Etanol ($\tau = 3.9$ ns) con menos de un 0.1% de error.

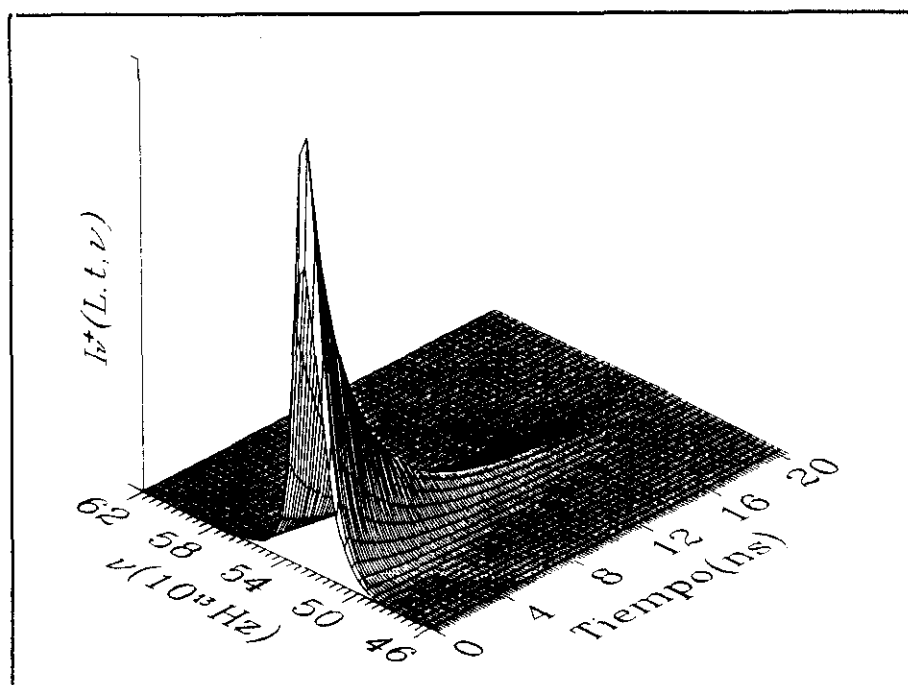


Figura 4.2.4 Simulación numérica de decaimiento monoexponencial de fluorescencia.

●**Influencia de la emisión espontánea amplificada (ASE):** Para altas intensidades de bombeo y en ausencia de resonador ($R_1=R_2=0$) se obtiene emisión ASE, que se caracteriza por tener estrechamiento espectral, aunque menos acusado que para emisión láser y el haz de salida es más divergente. [CherChris91] menciona que cuando el factor de forma es alto no influye la ASE en y ni en z, dado que la radiación no encuentra apenas medio con inversión de población en esas direcciones para ser amplificada, con lo que nuestro tratamiento es consistente.

Muchos estudios previos sobre ASE señalan la importancia de considerarla en sistemas de alta ganancia, especialmente en bombeo transversal. [GaHa75] alude a muchos trabajos previos donde se ponen de manifiesto las características de la ASE y su influencia en la emisión láser, por ser una vía de pérdida de población para la emisión láser. Sin embargo, nosotros hemos encontrado poca influencia de la ASE en los casos en los que obtenemos emisión láser. Para datos típicos (Caso 4.2.1+R6G+Datos 2), la población máxima del estado excitado es aproximadamente un 0.2% de la del fundamental. Prescindiendo de los espejos ($R_1=R_2=0$) y manteniendo esa población en el excitado una vez alcanzada, se obtiene una energía emitida 8 órdenes de magnitud más pequeña que la energía láser obtenida con resonador. Es por tanto consistente que no consideremos la coexistencia de ambos procesos en nuestro tratamiento.

●**Estrechamiento espectral:** Un rango espectral típico de un espectro de fluorescencia son unos 100 nm. $I_{\nu}^{\pm}(x,t,\nu)$ se analizó en 41 frecuencias equiespaciadas que cubrían el espectro de fluorescencia y absorción. Se comprobó que tomar un número mayor de frecuencias (hasta 121) no contribuía esencialmente a la resolución espectral del pulso láser y tampoco a la estimación de la energía de salida, por lo que se trabajó siempre a 41 frecuencias. Otros autores [GaHa75], trabajan con resoluciones similares (~ 5 nm), habiendo comprobado también que no obtenían información adicional con una resolución mejor. En las figuras 4.2.8a-e se muestran varios pulsos obtenidos a diferentes energías de bombeo E_b . Se observa claramente cómo al pasar de la situación de fluorescencia (Figura 4.2.8a) a la de emisión estimulada (Figuras 4.2.8b-e) se produce un estrechamiento espectral.

●**Inhomogeneidad espacial:** La inhomogeneidad espacial en la distribución de poblaciones (Figura 4.2.5c) y de la densidad espectral de fotones propagándose en un sentido y otro de la cavidad (Figuras 4.2.5a-b), es clara según las figuras 4.2.5, correspondientes a la tabla 4.2.1+R6G+Datos 4. Queda entonces justificada la dependencia con la coordenada de propagación

de la radiación en el tratamiento dado a las ecuaciones.

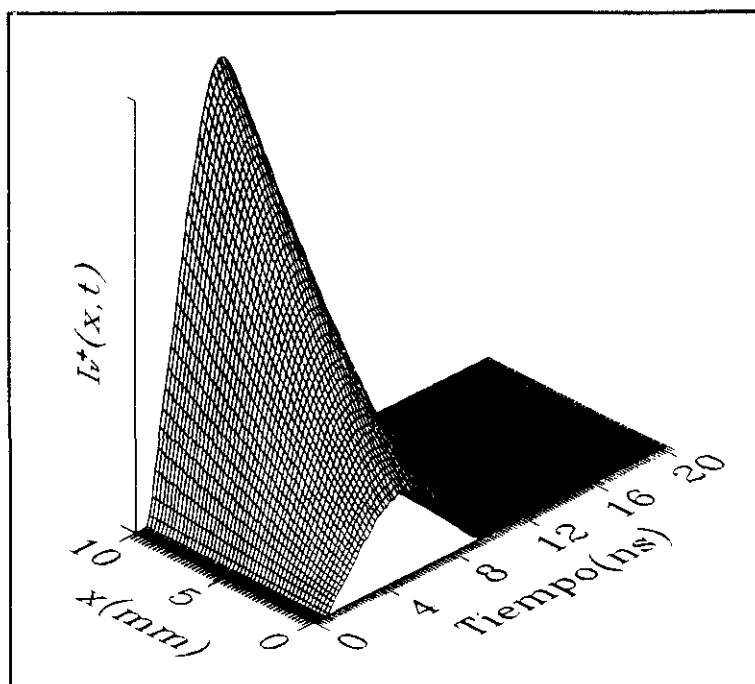


Figura 4.2.5a Inhomogeneidad espacial de la radiación amplificada $I_v^+(x, t)$. Frecuencia central.

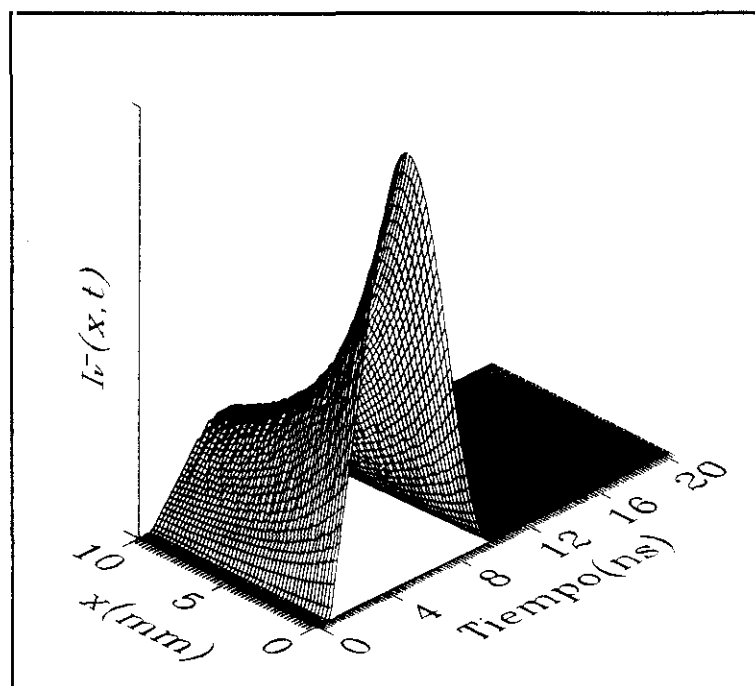


Figura 4.2.5b Inhomogeneidad espacial de la radiación amplificada $I_v^-(x, t)$. Frecuencia central.

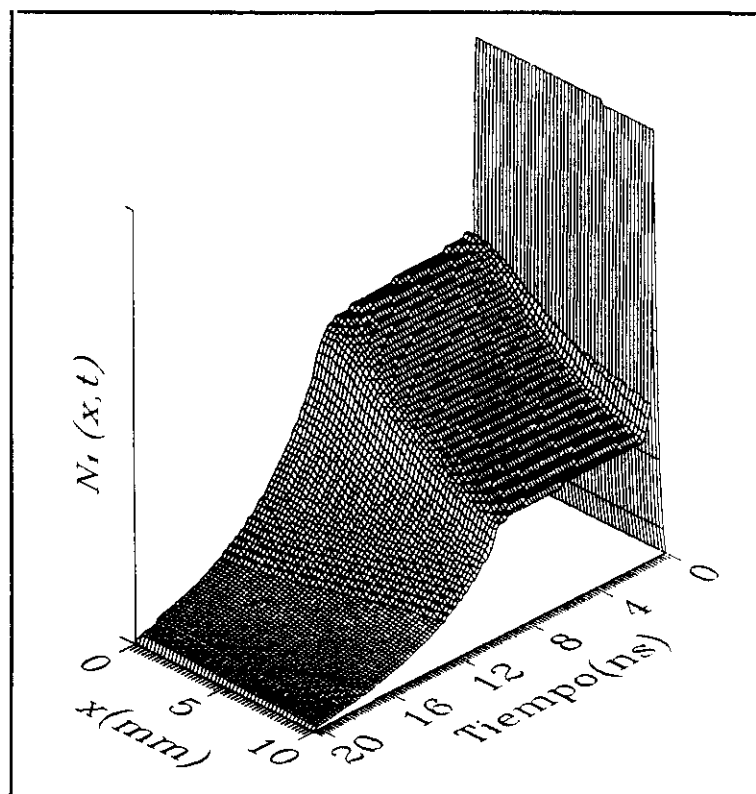


Figura 4.2.5c Inhomogeneidad espacial de la población del estado excitado $N_1(x, t)$.

● **Energía del colorante:** Según el tratamiento seguido en el apartado 4.2.1, el valor del factor $(1-R_2) \int I_\nu^+(L, t, \nu) dt$ es el número de fotones por unidad de área y unidad de intervalo de frecuencia, a la salida del resonador y por tanto la energía por unidad de área viene dada por $\mathcal{E} = (1-R_2) \int h\nu d\nu \int I_\nu^+(L, t, \nu) dt$. Para calcular la energía total, al no haber considerado la coordenada de penetración y en el medio, debemos hacer una estimación del área del spot láser del colorante. Para resonadores con $L > 1$ cm tenemos un número de Fresnel muy bajo: $N \sim \pi a^2 / (L\lambda)$, siendo a el radio del spot ($a = d/2$, donde d es la longitud de penetración), L la longitud del resonador y λ la longitud de onda de emisión láser. Para $a = 1 \times 10^{-2}$ cm, $\lambda = 500$ nm, y para situaciones típicas experimentales de $L = 10$ o 3 cm, entonces $N \sim 0.6$ o 2. En esas condiciones se está operando esencialmente con el TEM_{00} . Dicho modo tiene simetría circular y la intensidad depende de r según una gaussiana, y la energía de salida está contenida en un área $\sim (\pi a^2)/4$. La energía total a la salida del resonador es entonces $\mathcal{E} \pi a^2 / 4$. Esta estimación, aunque da una buena idea del funcionamiento correcto del programa, en cuanto a orden de magnitud, no debe tomarse como una predicción estricta del comportamiento del colorante en estudio. Para los

valores indicados en (4.2.I+R6G+Datos 4) y con esta estimación, se obtuvo un rendimiento en energía del 17%, típico de la Rodamina 6G en las condiciones supuestas. Otras estimaciones, como considerar área spot igual al ancho de focalización $\times d$, siendo d la distancia de penetración según la ley de Lambert-Beer a la que la intensidad de bombeo es menor que la intensidad umbral calculada según Schawlow-Townes (Apartado 4.2.3), conduce a estimaciones mucho más groseras.

La dependencia de la energía de salida con la energía de bombeo es bien conocida ([SchäSna73], pág. 45). Con nuestra simulación se reprodujo este comportamiento en un rango de energías por debajo y sobre el umbral (Datos: 4.2.I+R6G+Datos 1 al 16), siendo además las eficiencias obtenidas con la estimación descrita, las típicas para este colorante. Los resultados se muestran en la figura 4.2.6.

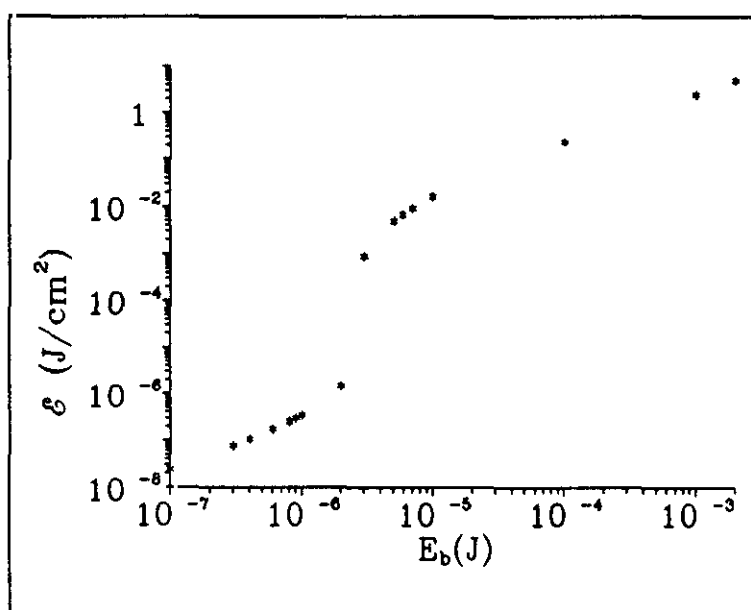


Figura 4.2.6 Dependencia de la densidad de energía de salida ϵ con la energía de bombeo E_b .

●Desplazamiento al rojo con la concentración: A medida que se disminuye la concentración del medio decrece también la absorción en la zona de solapamiento entre los espectros de absorción y emisión y por tanto la autoabsorción. Ello conlleva que la zona de emisión que es capaz de superar el umbral se acerque más al máximo de absorción y por tanto se produzca un corrimiento hacia el azul en la emisión láser. Hemos probado este fenómeno variando

la concentración de moléculas de $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ a $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, manteniendo iguales el resto de los parámetros. Se obtuvo un corrimiento al azul por dilución de 14 nm. Estos valores son del orden de los existentes en la literatura (véase por ejemplo, [SchäSna73] (pág. 47)).

• Dependencia en alcanzar el máximo con ν : Según [BaSte68], [BoGru75] y [ToRa84], no todas las frecuencias alcanzan el máximo de emisión láser al mismo tiempo. En la figura 4.2.7, puede verse este efecto para los datos Tabla 4.2.1+R6G+Datos 8. Cada una de las tres curvas representa la evolución espectral a una frecuencia, estando estas separadas entre sí $1.17 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

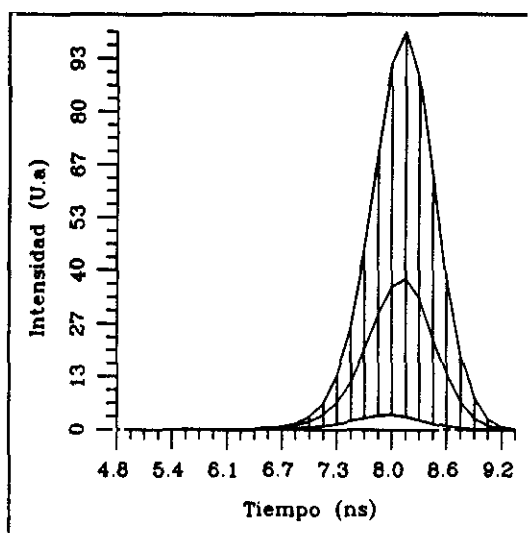


Figura 4.2.7 Dependencia temporal del pulso a distintas frecuencias.

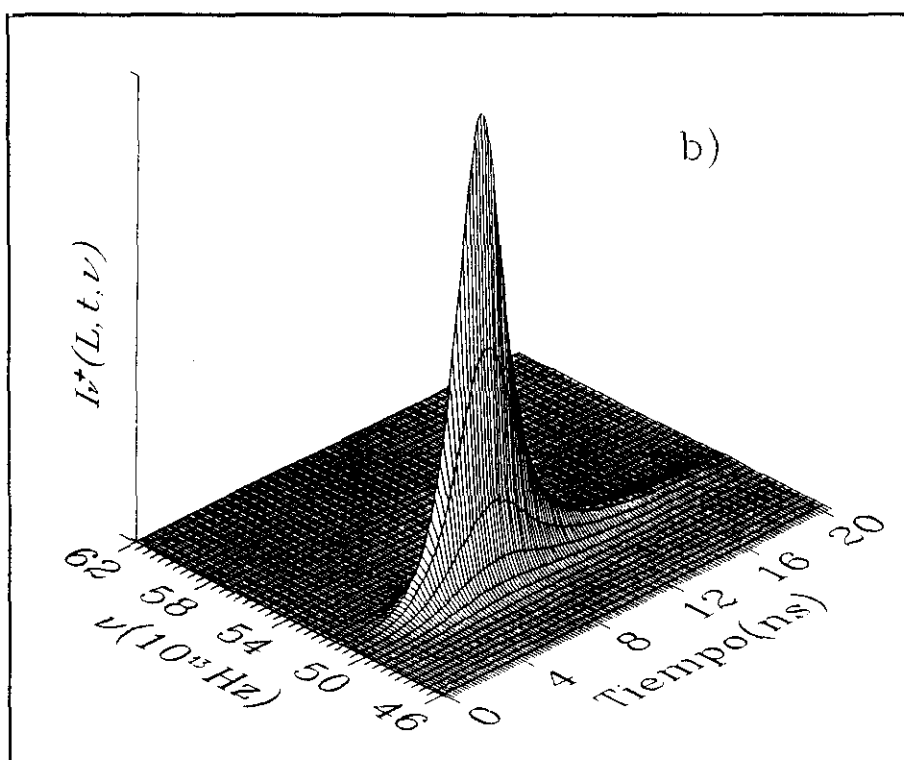
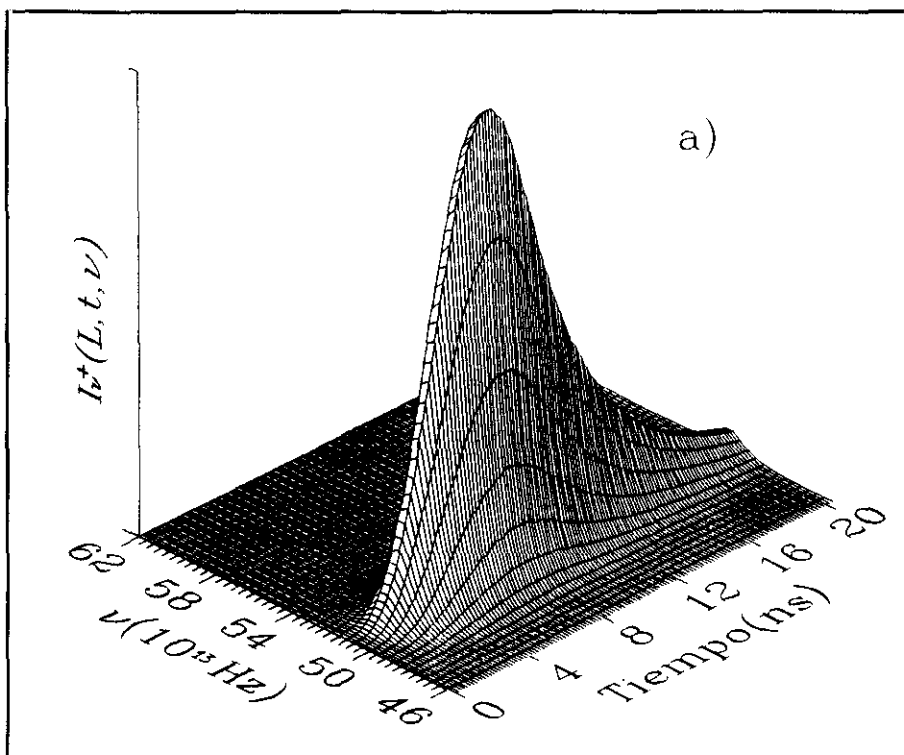
• Evolución temporal. Oscilaciones de relajación: El comportamiento temporal de la emisión varía significativamente con la energía de bombeo. A intensidades bajas sólo se obtiene fluorescencia (Figura 4.2.8a). Al pasar el umbral, se produce un pulso de menor duración que la excitación (Figuras 4.2.8b-c). Si se sigue aumentando el bombeo el sistema es capaz de superar el umbral varias veces durante la duración del pulso de bombeo, produciéndose oscilaciones en el pulso de salida (Figura 4.2.8d). Finalmente, si la intensidad de bombeo es muy alta, el sistema permanece todo el tiempo por encima del umbral y sigue en comportamiento temporal al pulso de excitación (Figura 4.2.8e).

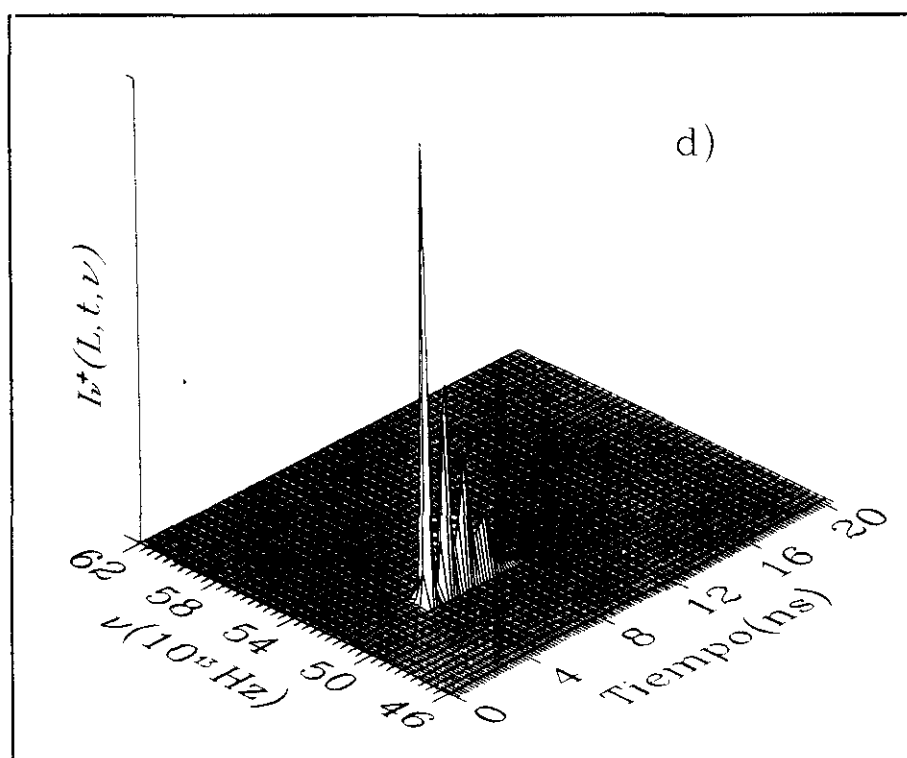
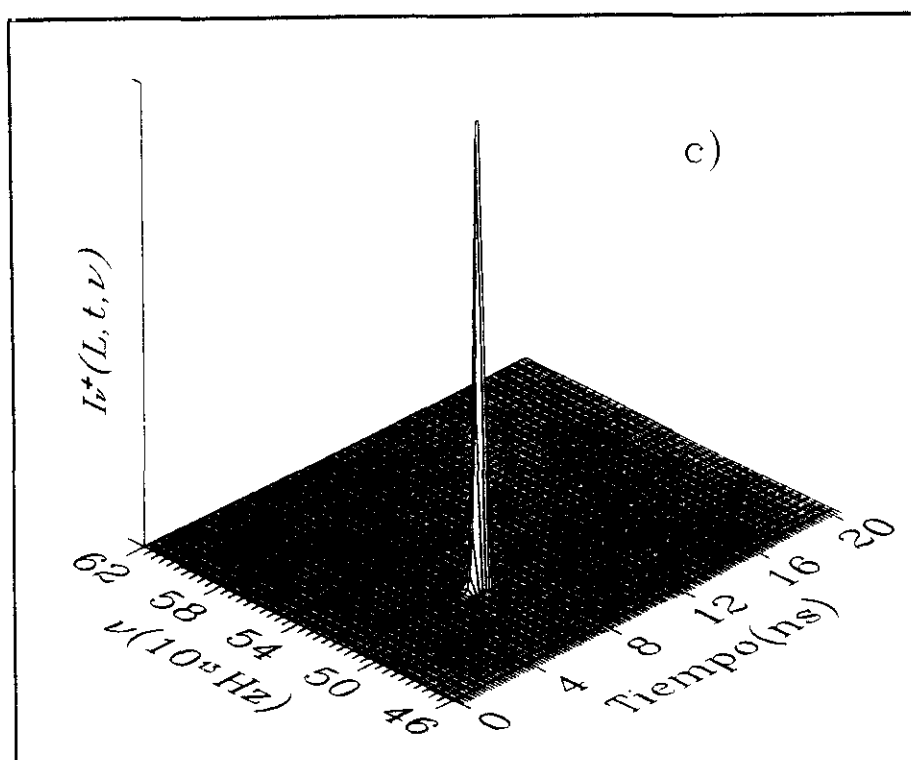
El fenómeno de oscilaciones de relajación va asociado a procesos de pérdidas durante la amplificación. Un caso típico viene del compromiso entre el tiempo de vida del nivel láser y el

tiempo de ida y vuelta del fotón de la cavidad ($2Ln/c$): si mientras está decayendo la población del nivel excitado, se introducen fuertes pérdidas periódicas en un punto, por ejemplo en la reflexión en los espejos, la radiación láser experimenta fuertes caídas de intensidad, para luego volver a recuperarse, produciendo picos en la intensidad de emisión (spiking). Como para Rodamina 6G el tiempo es de 3.9 ns, se necesitan cavidades muy cortas para ver fácilmente el fenómeno. Intentamos reproducir este fenómeno en un caso análogo al medido y simulado en [MeBe86], modelizado de forma más simple en nuestro caso. Se utilizó una cavidad de 200 μm (Tabla 4.2.1 con $R_1=0.5$ y $\Delta\tau=0.3$ ns + R6G. $N_T=5\times 10^{-3}$ M, $E_b=0.12$ mJ). La evolución temporal resultante se aprecia en la Figura 4.2.9.

Las primeras observaciones de oscilaciones de relajación en colorantes bombeados transversalmente por N_2 [Li75], fueron justificados con un sistema de ecuaciones de balance dependiente sólo de t . También se encuentra en [Li75] una discusión general de las condiciones de aparición de este fenómeno, que pueden resumirse en cavidades cortas y potencias de bombeo entorno al umbral. Asimismo se han observado y justificado oscilaciones de relajación en Rodamina 6G bombeada por lámpara [MiMa71].

En el apéndice B damos un modelo sencillo que permite ver los parámetros que influyen en la aparición de las oscilaciones de relajación.





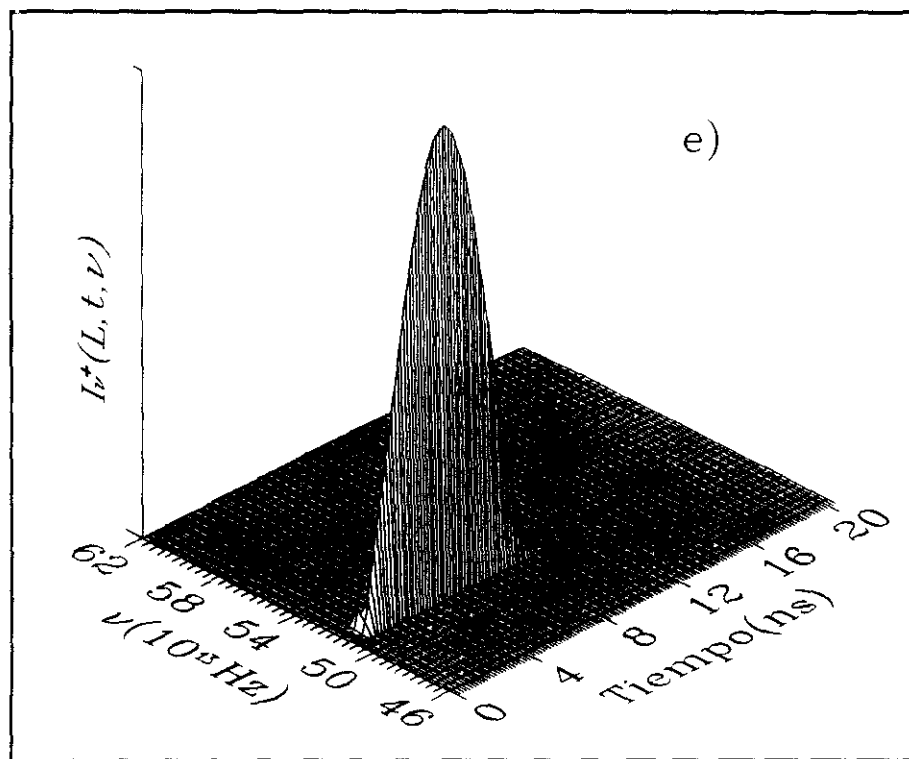


Figura 4.2.8a-e Comportamientos temporales según la energía de bombeo E_b .

Datos: Tabla 4.2.I+R6G.

a) $E_b = 1 \times 10^7 \text{ J}$, b) $E_b = 2 \times 10^6 \text{ J}$, c) $E_b = 3 \times 10^6 \text{ J}$, d) $E_b = 7 \times 10^6 \text{ J}$, e) $E_b = 1 \times 10^3 \text{ J}$.

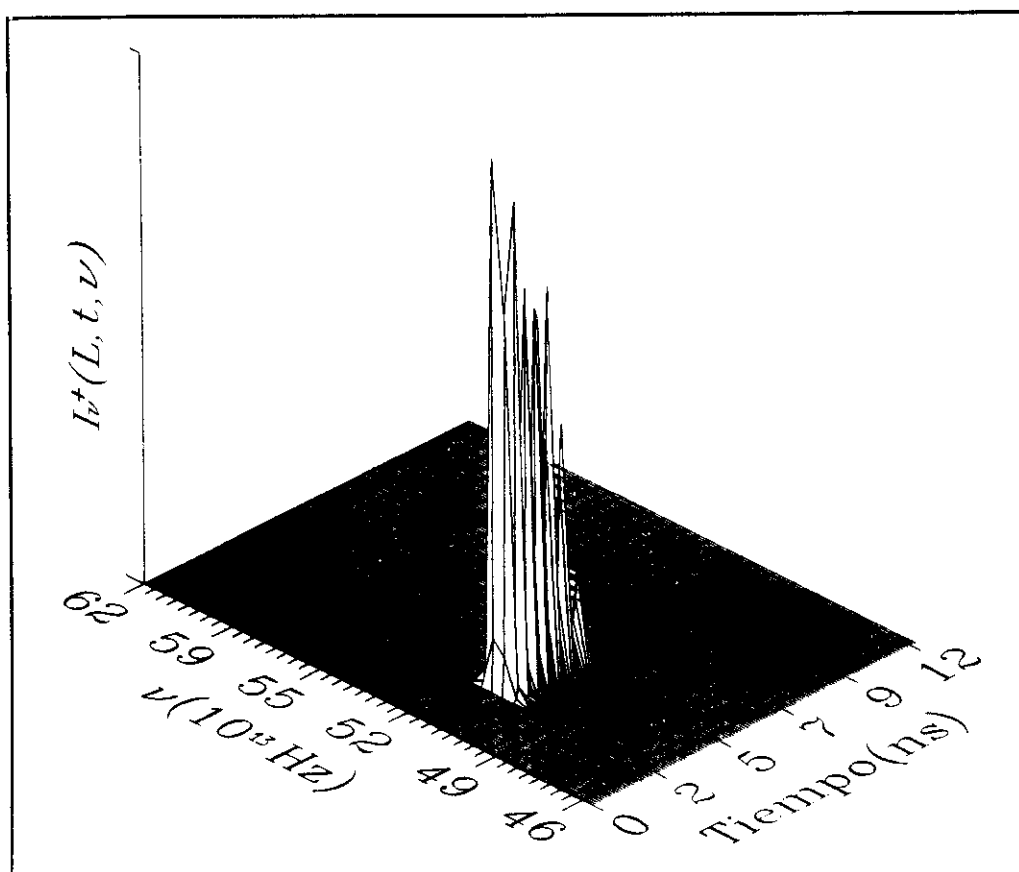


Figura 4.2.9 Evolución temporal típica de las oscilaciones de relajación.

Datos: R6G, $L=1 \text{ cm}$, $R_1=0.5$, $R_2=0.04$, $N_T=5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\Delta\tau=0.3 \text{ ns}$, $E_b=0.12 \text{ mJ}$.

DATOS

L	S	R ₁	R ₂	ν_b	$\Delta\tau$
1 cm	$2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$	1.0	0.04	337 nm	5 ns

Tabla 4.2.I Datos del resonador y sistema de bombeo.

σ_b $\times 10^{-17} \text{ cm}^2$	$(\sigma_a)_A$ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	ν_{0a} $\times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$\Delta\nu_{0a}$ $\times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	ν_{0c} $\times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$\Delta\nu_{0c}$ $\times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	Q ₀ (%)	τ (ns)
2.72	0.0242	56.5	3.22	53.75	4.07	0.95	3.9

R6G Datos espectroscópicos para Rodamina 6G en Etanol. $n_{\text{Etanol}} = 1.36$.

$$N_T = 3 \times 10^{18} \text{ moléculas/cm}^3, \delta\nu = 4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}.$$

Datos	E _b (Julios)		
1	3×10^{-7}	9	3×10^{-6}
2	2×10^{-3}	10	2×10^{-6}
3	1×10^{-3}	11	1×10^{-6}
4	1×10^{-4}	12	9×10^{-7}
5	1×10^{-5}	13	8×10^{-7}
6	7×10^{-6}	14	6×10^{-7}
7	5.9×10^{-6}	15	4×10^{-7}
8	5.07×10^{-6}	16	1×10^{-7}

4.2.3 Umbrales para especies aisladas

Para estimar a partir de las características espectroscópicas de una molécula sus posibilidades para emitir láser, no es estrictamente necesario llevar a cabo el complejo tratamiento anterior. Estimaciones bastante fiables pueden obtenerse de la siguiente forma:

Consideremos una intensidad de bombeo por láser I_b de frecuencia ν_b que excita una muestra con sección eficaz de absorción estimulada del nivel inferior σ_{ab} , a la frecuencia de bombeo ν_b . Entonces, la probabilidad de absorción estimulada de bombeo por molécula y unidad de tiempo W_{ab} , viene dada por

$$W_{ab} = \sigma_{ab} I_b / (h\nu_b) \quad (4.2.21)$$

Si la descripción de los niveles de energía viene dada por un esquema ideal de cuatro niveles con N_0 , N_1 densidad de centros activos en los estados electrónicos fundamental y excitado, respectivamente, N_T densidad total de centros activos, calculada para que toda la radiación sea absorbida en una longitud de penetración d (si tomamos d la distancia a la que la radiación cae $1/e$, entonces por la ley de Lambert-Beer $N_T = N_A / (ed)$, con N_A el número de Avogadro) y τ el tiempo de vida del nivel láser, entonces, en estado estacionario,

$$W_{ab} N_0 \sim N_1 / \tau \quad N_0 + N_1 \sim N_T \quad (4.2.22)$$

que junto con (4.2.21) conduce a

$$I_b = h\nu_b N_1 / (\sigma_{ab} \tau (N_T - N_1)) \quad (4.2.23)$$

Consideremos ahora la condición de Schawlow-Townes [Rö69], [SchaTo58] para la inversión de población umbral. Si ignoramos la absorción del triplete y considerando un medio que llena un resonador Fabry-Perot de longitud L con reflectancias en los espejos R_1 , R_2 y transmisión interna $T_i = e^{-\sigma_a N_0 L}$ (σ_a sección eficaz de autoabsorción), se tiene

$$\sigma_e N_{1U} = \ln(1/(RT_i)) / L \quad R = \sqrt{(R_1 R_2)} \quad (4.2.24)$$

$$\text{o bien } N_{1U} = \left(\frac{-\ln R}{L} + \sigma_a N_T \right) / (\sigma_e + \sigma_a)$$

siendo σ_e la sección eficaz media de emisión en la banda de fluorescencia y N_{1U} la población umbral del nivel láser. Sustituyendo (4.2.24) en (4.2.23) tenemos la intensidad de bombeo umbral I_{bU} :

$$I_{bU} = (h\nu_b N_{1U}) / (\sigma_{ab} \tau (N_T - N_{1U})) \quad (4.2.25)$$

Si se utiliza una fuente de bombeo rápida (lo cual justifica que se desprecie la absorción del estado triplete) de anchura a mitad de altura Δt_b , excitando una sección S de la muestra, entonces la energía de bombeo umbral vendrá dada por

$$E_{bU} = (h\nu_b N_{1U} \Delta t_b S) / (\sigma_{ab} \tau (N_T - N_{1U})) \quad (4.2.26)$$

Una estimación más realista del umbral resulta al considerar pérdidas en el resonador debidas, por ejemplo, a desalineamiento, difracción o reflexiones en las paredes de la cubeta. Estas pérdidas pueden englobarse en un factor de pérdidas α , que convierte (4.2.24) en

$$N_{1U} = \left(\frac{-\ln R}{L} + \sigma_a N_T + \alpha \right) / (\sigma_e + \sigma_a) \quad (4.2.27)$$

Un valor típico para este nuevo parámetro de pérdidas puede ser $\alpha = 2 \text{ cm}^{-1}$, que hemos estimado en base a resultados experimentales (Apartado 5.4).

4.3 Ecuaciones láser para dos especies ácido-base

En este apartado se va a generalizar el modelo anterior realizado para una sola especie molecular, a dos especies moleculares relacionadas entre sí por procesos ácido-base, tanto en el estado fundamental como en el excitado. En primer lugar plantearemos las ecuaciones que regirán la evolución de la intensidad de fotones y las poblaciones de moléculas en el medio de colorante y discutiremos su resolución numérica. Un test previo al funcionamiento del programa se realizará al reproducir situaciones típicas bien conocidas, como es el caso de la fluorescencia en el estado estacionario o la emisión de dos especies aisladas. Más tarde ofreceremos dar una casuística representativa y característica asociada a este tipo de proceso, basando el estudio en la influencia de las constantes cinéticas sobre la emisión. Veremos la aparición de diferencias sustanciales al bombear ópticamente el medio, respecto a los procesos de fluorescencia en estado estacionario.

4.3.1 Ecuaciones

La dinámica de procesos ácido-base en experimentos de fluorescencia en el estado estacionario o fluorescencia resuelta en el tiempo es perfectamente conocida y la hemos descrito en el apartado 1.5. Sin embargo, la emisión láser cuando existen procesos de transferencia de protones ha sido poco estudiada. Algunos casos, como el de transferencia intramolecular en el estado excitado, en el marco de las ecuaciones de balance y sin dependencia espacial, han sido ya tratados [CoMu89]. También existen descripciones cualitativas sobre las características que debe tener un sistema ácido-base para que presente emisión láser por transferencia de protones [UzhiYu92], pero falta información sobre la descripción de casos intermedios en los que emitan láser las dos especies involucradas en el proceso ácido-base y éste es el caso que abordaremos.

El modelo de esquema de niveles que vamos a utilizar está basado en el de una especie (Figura 4.2.1), incorporando además los siguientes procesos (ver Figura 4.3.1):

.Proceso ácido-base o de transferencia intermolecular de protones, en el estado fundamental, regido por las constantes de velocidad $k_{NB}^f[H^+]$, k_{BN}^f .

.Proceso ácido-base o de transferencia intermolecular de protones, en el estado excitado, regido por las constantes de velocidad $k_{NB}[H^+]$, k_{BN} .

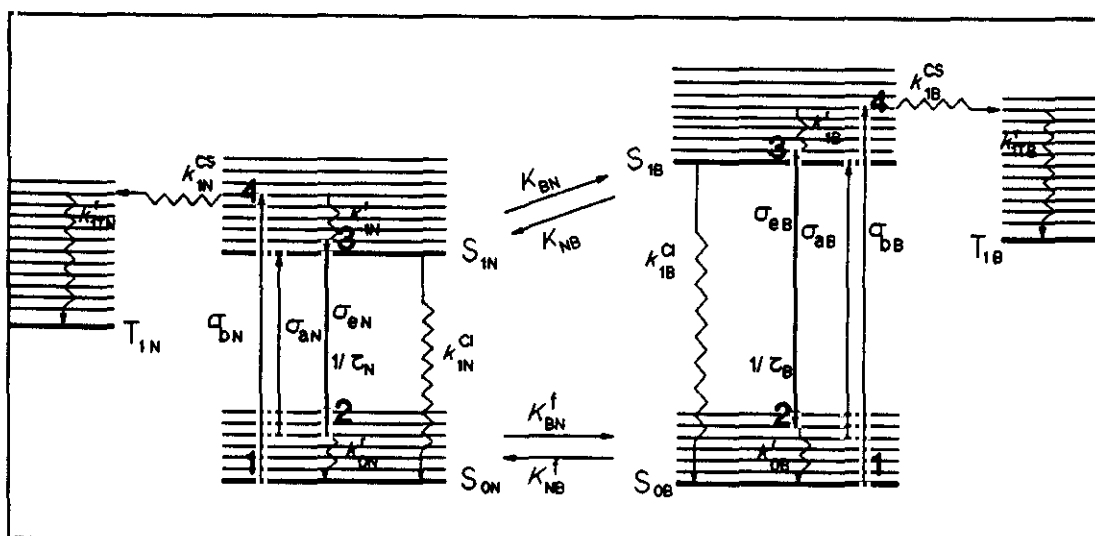


Figura 4.3.1 Diagrama de niveles propuesto para dos especies moleculares ácido-base.

No se han tenido en cuenta las transiciones S_1-S_n , debido a la poca población que se acumula en el estado S_1 para las potencias de bombeo que se han utilizado, según se ha comprobado en el caso de una especie, e igualmente se ha prescindido de la absorción desde el triplete T_1-T_m y los procesos radiativos y no radiativos de desactivación del triplete, al igual que en el apartado 4.2.

Los procesos ácido-base son una forma de transferencia protónica intermolecular ([KoHu86] es una recopilación sobre transferencia de protones en el estado excitado). Este proceso puede imaginarse como la pérdida (o acepción) de un protón por una molécula (de colorante en nuestro caso), siendo este aceptado (o cedido) por el solvente (ya sea por una molécula de solvente o por varias). La velocidad del proceso está pues ligada a dos probabilidades simultáneas: la probabilidad de pérdida (o acepción) del protón por la molécula de colorante junto con la probabilidad de que una o varias moléculas del solvente se encuentren en las cercanías para tomar (o ceder) el protón (proceso difusivo). Los procesos difusivos son los más lentos y son los que fijan la rapidez del proceso total. Las constantes de velocidad de procesos de transferencia intermolecular de protones dependen del solvente en cuestión y pueden ser competitivas con las de los procesos radiativos (10^9 s^{-1}), como ya se ha puesto en evidencia en experimentos de fluorescencia en el estado estacionario (Apartado 1.5). El hecho de considerar protones desplazándose de una molécula de colorante a una molécula de solvente no obliga a considerar

ecuaciones de difusión para la materia junto con la de propagación para los fotones: La concentración típica de un solvente cualquiera es del orden de 10 M, es decir 6.02×10^{24} moléculas/l; así, dos moléculas de solvente están separadas una distancia de $(1/6.02 \times 10^{24})^{1/3} \text{ dm} \sim 1,7 \text{ Å}$. Esa distancia la recorre la luz en unos 10^{-17} s , de modo que, mientras se propaga la luz, se pueden considerar los protones "congelados" en las moléculas a las que pertenecen y también las moléculas de solvente y colorante.

Haciendo uso de la nomenclatura usada en el apartado 4.2 llamaremos:

S_{0B} , S_{1B} , T_{1B} , S_{0N} , S_{1N} , T_{1N} , son los niveles electrónicos singlete y triplete de la especie básica y neutra, respectivamente.

σ_{aB} y σ_{aN} son las secciones eficaces de absorción desde el singlete fundamental de las especies B y N. σ_{bB} , σ_{bN} son las secciones eficaces de absorción de las especies B y N a la longitud(es) de onda del bombeo. σ_{eB} y σ_{eN} son las secciones eficaces de emisión desde el primer singlete excitado.

τ_B , τ_N y Q_B , Q_N son los tiempos de vida y eficiencias cuánticas de cada especie, para emisión desde el primer singlete excitado.

N_{0B} , N_{0N} son las poblaciones del estado fundamental, N_{1B} y N_{1N} las del primer singlete excitado y N_{2B} , N_{2N} las poblaciones de los tripletes, de las especies B y N respectivamente.

Las constantes de relajación entre estados vibracionales (k_{1TN}^r , k_{1TB}^r , k_{1N}^r , k_{1B}^r , k_{0N}^r , k_{0B}^r) y las constantes de cruzamiento entre sistemas (k_{1N}^{CS} , k_{1B}^{CS}) para una y otra especie, son enteramente equivalentes a las discutidas en el apartado 4.2. Por tanto, realizando las mismas aproximaciones que se discutieron en el apartado 4.2, las ecuaciones (4.2.1)-(4.2.6) quedan generalizadas a

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} \frac{\partial I_\nu^\pm(x, t, \nu)}{\partial t} \pm \frac{\partial I_\nu^\pm(x, t, \nu)}{\partial x} = \\ = [\sigma_{eN}(\nu) N_{1N}(x, t) - \sigma_{aN}(\nu) N_{0N}(x, t) + \sigma_{eB}(\nu) N_{1B}(x, t) - \sigma_{aB}(\nu) N_{0B}(x, t)] I_\nu^\pm(x, t, \nu) + \\ + \frac{N_{1N}(x, t) Q_N \Omega}{\tau_N 4\pi} F_{\nu N}(\nu) + \frac{N_{1B}(x, t) Q_B \Omega}{\tau_B 4\pi} F_{\nu B}(\nu) \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial N_{1N}(x,t)}{\partial t} = & N_{0N}(x,t) \int \sigma_{bN}(\nu) I_b(t,\nu) d\nu - N_{1N}(x,t) \int \sigma_{eN}(\nu) [I_{\nu}^{+}(x,t,\nu) + I_{\nu}^{-}(x,t,\nu)] d\nu + \\
& + N_{0N}(x,t) \int \sigma_{aN}(\nu) [I_{\nu}^{+}(x,t,\nu) + I_{\nu}^{-}(x,t,\nu)] d\nu - \\
& - \frac{N_{1N}(x,t)}{\tau_N} - k_{BN} N_{1N}(x,t) + k_{NB} [H^{+}](x,t) N_{1B}(x,t)
\end{aligned} \tag{4.3.2}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial N_{1B}(x,t)}{\partial t} = & N_{0B}(x,t) \int \sigma_{bB}(\nu) I_b(t,\nu) d\nu - N_{1B}(x,t) \int \sigma_{eB}(\nu) [I_{\nu}^{+}(x,t,\nu) + I_{\nu}^{-}(x,t,\nu)] d\nu + \\
& + N_{0B}(x,t) \int \sigma_{aB}(\nu) [I_{\nu}^{+}(x,t,\nu) + I_{\nu}^{-}(x,t,\nu)] d\nu - \\
& - \frac{N_{1B}(x,t)}{\tau_B} + k_{BN} N_{1N}(x,t) - k_{NB} [H^{+}](x,t) N_{1B}(x,t)
\end{aligned} \tag{4.3.3}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial N_{0N}(x,t)}{\partial t} = & -N_{0N}(x,t) \int \sigma_{bN}(\nu) I_b(t,\nu) d\nu + N_{1N}(x,t) \int \sigma_{eN}(\nu) [I_{\nu}^{+}(x,t,\nu) + I_{\nu}^{-}(x,t,\nu)] d\nu - \\
& - N_{0N}(x,t) \int \sigma_{aN}(\nu) [I_{\nu}^{+}(x,t,\nu) + I_{\nu}^{-}(x,t,\nu)] d\nu + \\
& + \frac{N_{1N}(x,t)}{\tau_N} + k_{NB}^f [H^{+}](x,t) N_{0B}(x,t) - k_{BN}^f N_{0N}(x,t)
\end{aligned} \tag{4.3.4}$$

$$\frac{\partial N_{2N}(x,t)}{\partial t} = \left[\frac{1 - Q_N}{\tau_N} \right] N_{1N}(x,t) \tag{4.3.5}$$

$$\frac{\partial N_{2B}(x,t)}{\partial t} = \left[\frac{1-Q_B}{\tau_B} \right] N_{1B}(x,t) \quad (4.3.6)$$

$$N_T(x,t) = N_{0N}(x,t) + N_{1N}(x,t) + N_{2N}(x,t) + N_{0B}(x,t) + N_{1B}(x,t) + N_{2B}(x,t) \quad (4.3.7)$$

con condiciones de contorno:

$$I_\nu^+(0,t,\nu) = R_1 \quad I_\nu^-(0,t,\nu) \quad (4.3.8)$$

$$I_\nu^-(L,t,\nu) = R_2 \quad I_\nu^+(L,t,\nu) \quad (4.3.9)$$

● Resolución numérica:

$N_{0N}(x,0)$ y $N_{0B}(x,0)$ se calculan con (1.5.2), a partir de la concentración total de moléculas $[M]_0$ y la concentración inicial de protones $[H^+]_0$, siendo $pK_a = -\log(k_{BN}^f/k_{NB}^f)$. Formalmente, las ecuaciones (4.3.1)-(4.3.9) son iguales a las (4.2.1)-(4.2.6) y puede ser aplicado el mismo algoritmo para su integración. En este caso se tiene

$$\begin{aligned} \gamma(x,t,\nu) &= \sigma_{eN}(\nu)N_{1N}(x,t) - \sigma_{aN}(\nu)N_{0N}(x,t) + \sigma_{eB}(\nu)N_{1B}(x,t) - \sigma_{aB}(\nu)N_{0B}(x,t) \\ \beta(x,t,\nu) &= \frac{N_{1N}(x,t)Q_N\Omega}{\tau_N 4\pi} F_{\nu N}(\nu) + \frac{N_{1B}(x,t)Q_B\Omega}{\tau_B 4\pi} F_{\nu B}(\nu) \end{aligned} \quad (4.3.10)$$

y la resolución sería análoga a la indicada en (4.2.9)-(4.2.14). En la mayoría de los casos, 50 subdivisiones de $L = 1$ cm fue suficiente para lograr la convergencia (e.d posteriores subdivisiones hasta 100 divisiones/cm dio resultados que diferían en menos de un 5‰ en energía de salida, inversión de población máxima y evolución del pulso láser respecto al caso de 50 subdivisiones). Sin embargo, cuando $k_{NB}^f[H^+]$, $k_{NB}^f[H^+]$ alcanza valores altos, el cambio en las derivadas de (4.3.2-4) es grande y es necesario aumentar la subdivisión del medio hasta 400 divisiones/cm en algunos casos, para obtener la solución al sistema de ecuaciones.

4.3.2 Comprobaciones

Una vez comprobado que si sólo existe una especie ($k_{NB}^f = k_{BN}^f = k_{NB} = k_{BN} = 0$, $N_{0B} = N_{1B} = 0$) se obtienen los resultados del apartado 4.2, se realizaron las siguientes pruebas:

● Especies aisladas: Conociendo el resultado cuando sólo se tiene una especie, se puede predecir el resultado de tener dos especies incomunicadas ($k_{NB}^f = k_{BN}^f = k_{NB} = k_{BN} = 0$). Se hizo la siguiente comprobación: dos especies idénticas con concentraciones iniciales $N_{0N}(x,0) = N_{0B}(x,0)$ generan un pulso igual en energía y comportamiento espectro-temporal al producido por una sola especie de concentración $2 \times N_{0N}(x,0)$. Además, las poblaciones $N_{1N}(x,t)$, $N_{1B}(x,t)$ en el estado excitado son iguales entre sí y adquieren la mitad del valor alcanzado para una sola especie.

● Importancia de las constantes k_{NB}^f y k_{BN}^f : Supondremos que siempre se consigue el equilibrio en el estado fundamental (e.d. $k_{NB}^f, k_{BN}^f \gg 1/\tau_N, 1/\tau_B$). Esta es la suposición acostumbrada en los estudios de fluorescencia en el estado estacionario y es buena siempre que la población en los estados fundamentales sea sustancialmente mayor que en los excitados. Esta situación se encuentra frecuentemente en las circunstancias de emisión amplificada en las que hemos operado, donde a intensidades de bombeo de $\sim 1 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ no más del 1% del total de moléculas puebla los estados excitados. Así, valores altos de k_{BN}^f ($\gg 10^9 \text{ s}^{-1}$) garantizan operar en situación de equilibrio (k_{NB}^f toma su valor a través de la relación $pK_a = -\log(k_{BN}^f/k_{NB}^f)$). Se comprobó entonces que, incluso para valores bajos ($k_{BN}^f \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$) no se aprecian diferencias en la emisión láser ya que, aunque diferentes valores de k_{BN} afectarían a $\partial N_{0N}(x,t)/\partial t$, cuando está ocurriendo la emisión láser, es más fuerte la contribución de los términos $I_\nu^\pm(x,\nu,t)$ a la derivada. Para el resto de los cálculos se empleó $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, si bien se puede prescindir del término $k_{NB}^f[H^+](x,t)N_{0B}(x,t) - k_{BN}^f N_{0N}(x,t)$ en (4.3.4).

● Influencia de k_{BN} : En los casos en que no existe equilibrio en el estado excitado, se cumple $k_{BN} \leq 1/\tau_N, 1/\tau_B$ (k_{NB} toma su valor según pK_a^*). Para una situación en la que se observan dos pulsos, correspondientes a cada una de las especies (ver apartado 4.3.3) diferentes valores de k_{BN} (desde 10^{10} a 10^0 s^{-1} , conservando el valor de pK_a^*) producen idéntica forma espectro-temporal de los pulsos, e idéntica energía para cada uno de ellos, para valores de 10^8 a 10^0 , si bien la evolución de la emisión de ambas especies antes y después del pulso láser es algo distinta, debido al diferente ritmo de formación de especies en el estado excitado. El reparto de la energía de salida asociada a cada especie difería en un 10% en los casos $k_{BN} = 10^{10}, 10^9 \text{ s}^{-1}$. En las situaciones de no equilibrio se consideró siempre $k_{BN} = 10^9 \text{ s}^{-1}$.

●**Tiempos de decaimiento de la fluorescencia:** Cuando dos especies están conectadas a través de los procesos ácido base indicados en la figura 4.3.1, la fluorescencia de cada una de las especies tiene un decaimiento biexponencial [LaBra79] con tiempos τ_1 , τ_2 independientes de λ , que están relacionados con los tiempos de vida τ_N , τ_B de ambas especies, las constantes cinéticas y la concentración de protones según (1.5.34). Al excitar con poca energía, con un pulso muy corto de duración $\Delta\tau=0.1$ ns (para evitar problemas de deconvolución) debemos obtener este tipo de decaimiento. Para el caso $[M]_0=10^{-5}$ M con $E_b=0.19\times 10^{-11}$ J, se obtuvieron, para diferentes pH, decaimientos biexponenciales de las dos bandas de fluorescencia, análogos al señalado en la figura 4.2.4. En el ajuste de cada uno de los decaimientos en las frecuencias centrales de emisión a (1.5.32-33) para tiempos mayores que el tiempo de excitación, con el fin de evitar problemas de deconvolución, se obtuvo coincidencia dentro del 1%.

4.3.3 Resultados

Nuestro punto central de interés ahora es clarificar la influencia que las constantes cinéticas involucradas en procesos ácido-base, tienen en la emisión láser, tanto en sus características espectrales, como en su evolución temporal. Para este propósito se han considerado dos especies B y N (Básica y Neutra) con características espectroscópicas similares, de modo que tengan la misma capacidad de emisión ($\tau_N=\tau_B$, $\phi_N=\phi_B$, $\sigma_{bN}=\sigma_{bB}$, $\sigma_{aN}(\nu)=\sigma_{aB}(\nu+\Delta)$, $\sigma_{eN}(\nu)=\sigma_{eB}(\nu+\Delta)$), es decir, las dos especies difieren sólo en la frecuencia de los máximos de las secciones eficaces de absorción y fluorescencia, que consideramos desplazados una cantidad Δ , uno con respecto al otro. Dependiendo del valor de Δ , podemos encontrar casos de solapamiento o no solapamiento entre la fluorescencia de una especie y la absorción de la otra y, según el valor de las constantes cinéticas k_{BN} , k_{NB} encontraremos casos de equilibrio o no equilibrio en el estado excitado.

Las características del resonador y del láser de bombeo son las de la tabla 4.2.I. Los datos espectroscópicos de las especies B y N se encuentran indicados en la tabla 4.3.I al final de este apartado. Se han elegido dos especies en el rojo porque tienen mayores secciones eficaces de emisión que los colorantes con emisión en el azul [AbaMe78], evitando así tener que trabajar con bombeos intensos que conllevan problemas numéricos de divergencia. Los valores de las constantes cinéticas empleadas y $[H^+]_0$ se detallan junto con los resultados. Se empleó siempre una concentración total de moléculas $[M]_0=5\times 10^{-3}$ M.

El pK_a en el estado fundamental fue calculado de forma que, al añadir protones

provenientes de un ácido muy fuerte a una disolución 5×10^{-3} M (concentración típica en el caso de bombeo transversal), hasta concentraciones 1 M (que es una cantidad razonable para no sobrepasar la proporción de ácido en la disolución en más de un 10%), se cubra un rango de concentraciones para las especies de $([N] \sim 0, [B] \sim N_T)$ a $([N] \sim N_T, [B] \sim 0)$. Para este $pK_a (= 1)$, se tomaron tres valores de $pK_a^* (= pK_a + 0, \pm 1)$ y diferentes $[H^+]_0$ para cada pareja (pK_a, pK_a^*), obteniéndose la intensidad de radiación a la salida del resonador, su densidad superficial de energía $\mathcal{E} = (1 - R_2) \sum_{\nu} h\nu \delta\nu \int I_{\nu}^+(L, t, \nu) dt$, distribución de protones en el medio $[H^+](x, t)$, y poblaciones en el estado excitado $N_{1N}(x, t)$ y $N_{1B}(x, t)$. La energía de excitación fue 1 mJ (excepto en los estudios específicos de la variación con la energía de bombeo). Esta energía está muy por encima del umbral de las especies elegidas y los pulsos de colorante seguirán la variación temporal del láser de excitación, lo cual simplifica la interpretación de los resultados.

Se estudiará principalmente la variación de la densidad de energía de salida \mathcal{E} con la energía de bombeo E_b y las proporciones de emisión de cada especie a energía de bombeo constante y diferente $[H^+]_0$. Los resultados obtenidos en los casos con solapamiento o no entre la banda de emisión de una especie y la absorción de la otra especie, fueron los siguientes:

● Casos con solapamiento

Se han observado dos tipos de comportamiento diferentes, según sea la especie B^* o N^* la que emita más hacia el rojo. Cuando $[H^+]_0 = 0$ toda la absorción y emisión es debida a la especie B, pero si B^* emite más al rojo que N^* , a medida que $[H^+]_0$ aumenta, la emisión de N^* es absorbida por B y por tanto se observaría nuevamente sólo emisión láser debida a B^* . Únicamente en el caso de ausencia de la especie B en el estado fundamental, a muy alta $[H^+]_0$ podría observarse la emisión de N^* . Efectivamente hemos observado siempre un sólo pulso, correspondiente a la especie con emisión más al rojo (B^*), que sigue al pulso de excitación y de prácticamente la misma densidad de energía (18 J cm^{-2}) para todos los pK_a^* y $[H^+]_0$ utilizados, siendo además iguales los pulsos obtenidos en el caso de equilibrio en el estado excitado a los de no equilibrio en el estado excitado. En la figura 4.3.2 se muestran los resultados para la emisión de B^* y N^* en el caso de equilibrio a distinta $[H^+]_0$, para $pK_a^* = 2$. En los casos de equilibrio con $pK_a^* = 0, 1$ la emisión de la especie B^* es la misma que para $pK_a^* = 2$ y la de N^* es alrededor de un 20% más baja, que no es significativo en el comportamiento general. El caso de no equilibrio difiere del de equilibrio en menos del 1/10000 para la emisión de B^* pero es el doble para la emisión de N^* en el caso de no equilibrio, frente al de equilibrio. Esta diferencia es poco significativa, dados los diferentes

órdenes de magnitud de la intensidad de emisión de B^* y N^* .

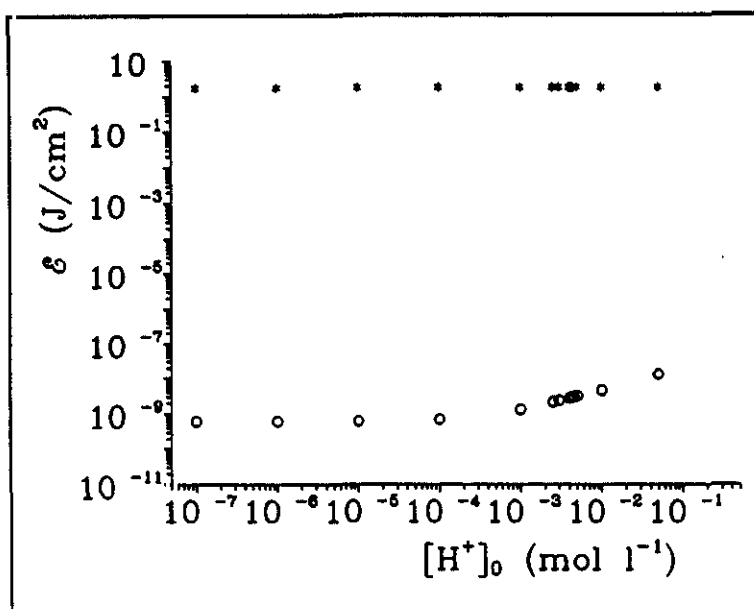


Figura 4.3.2 Dependencia de la intensidad de emisión de B^* y N^* con $[H^+]_0$. Solapamiento entre bandas. B^* emite más hacia el rojo. Equilibrio en el estado excitado. $[M]_0 = 5 \times 10^{-3}$ M, $k_{BN}^f = 10^{12}$ s⁻¹, $k_{NB}^f = 10^{13}$ s⁻¹ mol⁻¹ l, $k_{BN} = 10^{12}$ s⁻¹, $k_{NB} = 10^{14}$ s⁻¹ mol⁻¹ l. $B(^*)$, $N(^*)$.

Si se hace variar la energía de bombeo E_b aumentándola (o disminuyéndola), más (o menos) moléculas pasarán a los estados excitados. Para un amplio rango de energías de bombeo, la población del estado fundamental será siempre mucho más grande que la población del estado excitado y $[H^+]$ vendrá fijada por las poblaciones N_{0N} y N_{0B} del estado fundamental, mientras que en el estado excitado tendremos una concentración variable de moléculas $[N^*]$ y $[B^*]$, según el valor de E_b , pero siempre la misma $[H^+]$, de modo que las proporciones $[N^*]/[B^*]$ variarán con E_b y por tanto afectará a la emisión láser. Las figuras 4.3.3a y b resumen el comportamiento observado para un caso en el que existen las dos especies en el estado fundamental. A bombeos bajos se conserva la proporción de emisión entre ambas especies, hasta que la especie B alcanza el umbral de emisión láser. A partir de entonces, la emisión de B^* crece y la de N^* permanece constante, sin alcanzar nunca el umbral, dado que su emisión es absorbida por B^* . Se aprecian diferencias muy ligeras entre el caso de equilibrio y el de no equilibrio en la variación de la energía de salida con la de bombeo. En el caso de no equilibrio la especie B alcanza el umbral aproximadamente a la vez que en el caso de equilibrio y el comportamiento de la especie N^* en el caso de equilibrio presenta una ligera inflexión a bombeos de aproximadamente 0.1 mJ, respecto a la de no equilibrio. Las figuras 4.3.3a y b muestran cómo la dependencia de la densidad de

energía de salida con la energía de bombeo, para la especie que presenta emisión láser, sigue el mismo tipo de ley que si sólo hubiera una especie en la disolución (Figura 4.2.6).

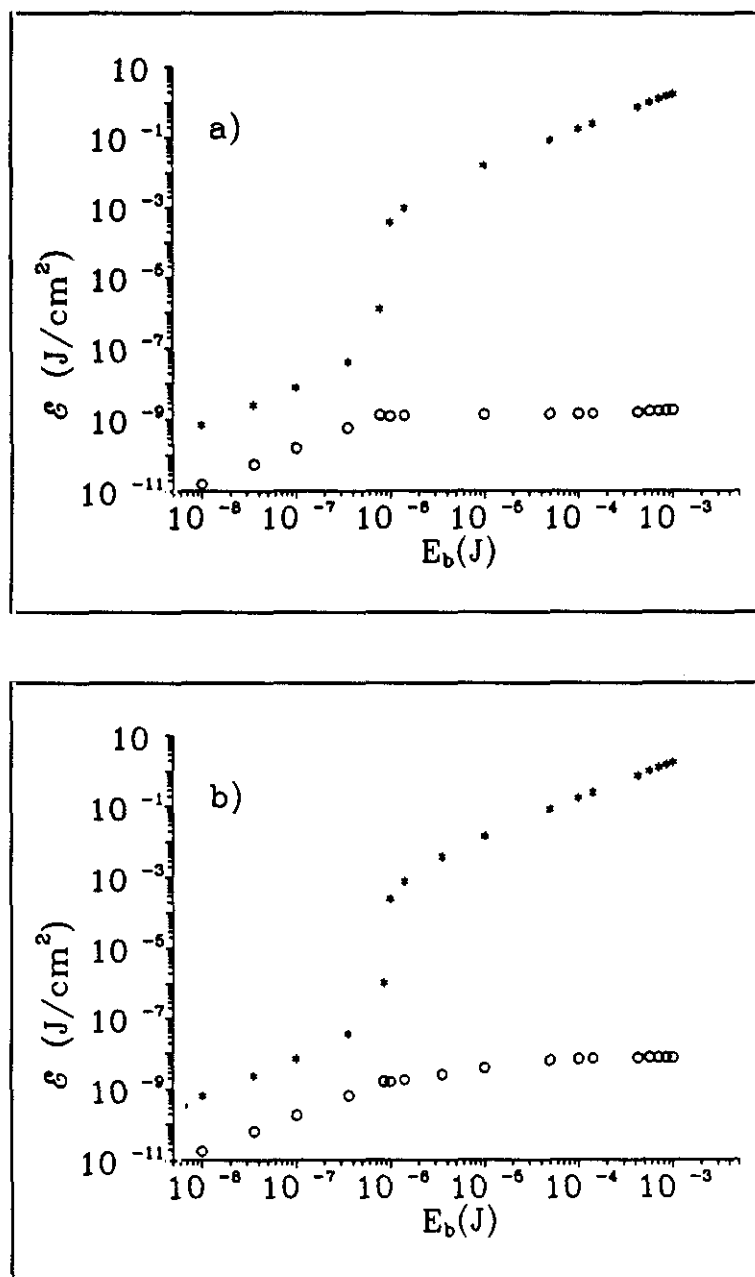


Figura 4.3.3 Dependencia de la densidad de energía de salida con la de bombeo.

Solapamiento entre bandas. B* emite más hacia el rojo. B(*), N(○).

$[M]_0 = 5 \times 10^{-3}$ M, $[H^+]_0 = 0.5$ M.

a) Equilibrio en el estado excitado.

$k_{BN}^f = 10^{12}$ s⁻¹, $k_{NB}^f = 10^{13}$ s⁻¹ mol⁻¹ l, $k_{BN} = 10^{12}$ s⁻¹, $k_{NB} = 10^{12}$ s⁻¹ mol⁻¹ l.

b) No equilibrio en el estado excitado.

$k_{BN}^f = 10^{12}$ s⁻¹, $k_{NB}^f = 10^{13}$ s⁻¹ mol⁻¹ l, $k_{BN} = 10^9$ s⁻¹, $k_{NB} = 10^9$ s⁻¹ mol⁻¹ l.

Sin embargo, si es la especie neutra N^* la que emite más hacia el rojo, el comportamiento es diferente. A $[H^+]_0=0$ se observa emisión de la forma B^* , ya que N no existe, y al aumentar $[H^+]_0$, la emisión de B^* es absorbida por N , observándose entonces emisión de N^* . En las figuras 4.3.4 y 4.3.5 puede apreciarse cómo se pasa de un predominio de la emisión de B^* a la de N^* , al ir aumentando $[H^+]_0$, para los diferentes valores de k_{BN} y k_{NB} . La dependencia con $[H^+]_0$ en los casos de equilibrio varía para los diferentes valores de k_{NB} , alcanzándose un predominio de la emisión de N^* a menor $[H^+]_0$ cuanto mayor es el valor de k_{NB} . En los casos de no equilibrio no se aprecia diferencia entre las proporciones de emisión de las especies B^* y N^* , al variar los valores de k_{BN} .

El comportamiento con $[H^+]_0$ tiene un aspecto análogo a las curvas de intensidad de emisión frente a pH , aunque estrictamente éstas estaban deducidas para el caso de no solapamiento (Figura 1.5.3).

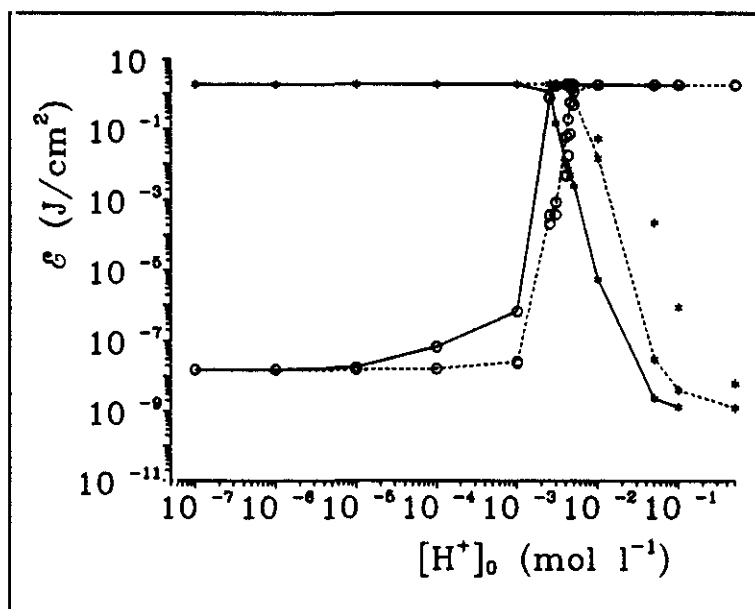


Figura 4.3.4 Dependencia de la intensidad de emisión de B^* y N^* con $[H^+]_0$. Solapamiento entre bandas. N^* emite más hacia el rojo. Equilibrio en el estado excitado. $k_{BN}^I = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^I = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $k_{BN} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $[M]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.
 B^* (*) $k_{NB} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (-*) $k_{NB} = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (—*) $k_{NB} = 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.
 N^* (○) $k_{NB} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (-○-) $k_{NB} = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (—○—) $k_{NB} = 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

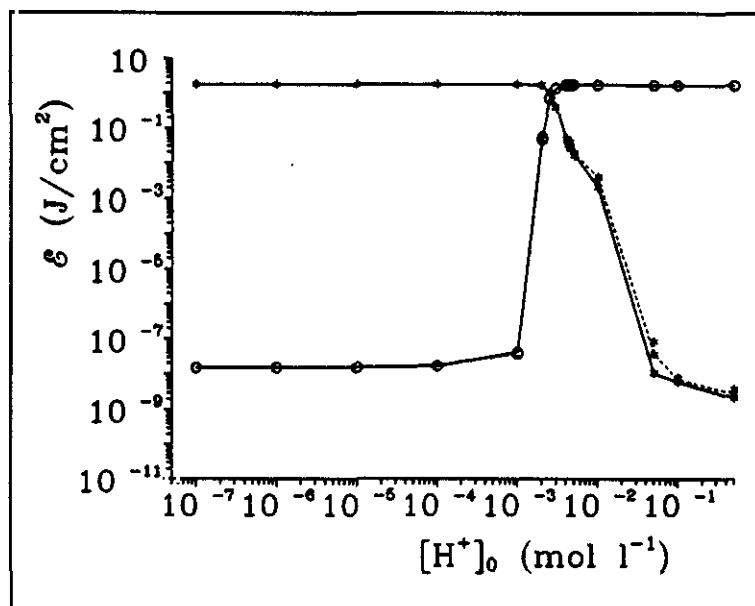
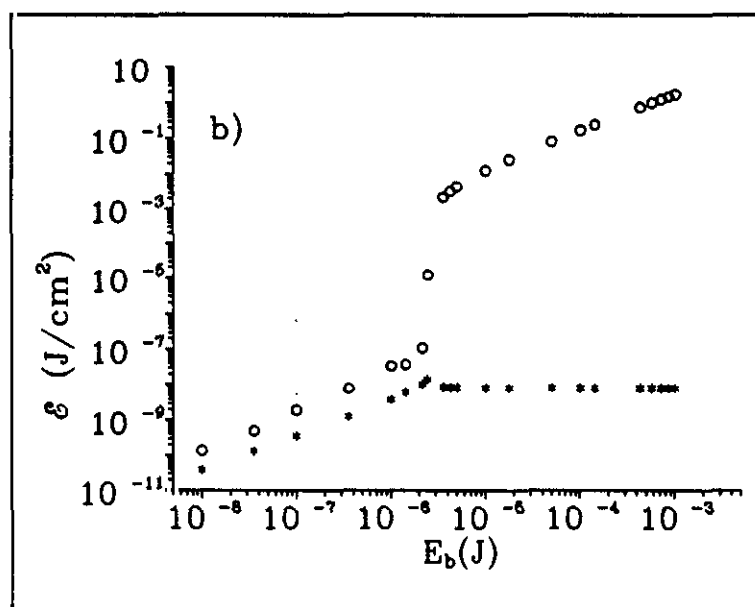
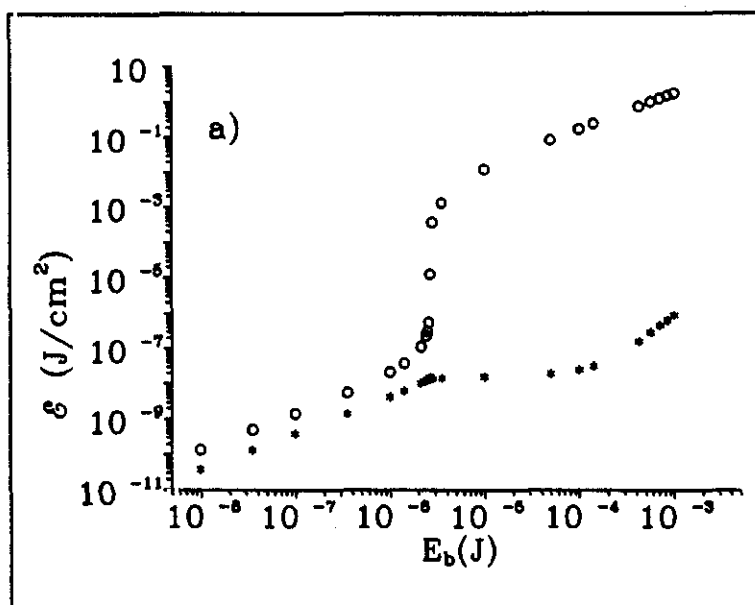


Figura 4.3.5 Dependencia de la intensidad de emisión de B^* y N^* con $[H^+]_0$.
 No equilibrio en el estado excitado. Solapamiento entre bandas. N^* emite más hacia el rojo.
 $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^f = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $k_{BN} = 10^9 \text{ s}^{-1}$, $[M]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.
 $B^*(*)$ $k_{NB} = 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $(-*)$ $k_{NB} = 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (\longleftrightarrow) $k_{NB} = 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.
 $N^*(\circ)$ $k_{NB} = 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $(-\circ-)$ $k_{NB} = 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $(\text{---}\circ\text{---})$ $k_{NB} = 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

En las figuras 4.3.6a y b se muestran las variaciones de las densidades de energía de salida de las emisiones de B^* y N^* , frente a las energías de bombeo a una concentración $[H^+]_0$ para la que la concentración de N es mayor que la de B, en el estado fundamental. Como sucedía en la situación en la que B^* emitía más hacia el rojo, se mantiene un crecimiento lineal de igual pendiente para las especies B y N, hasta que N alcanza el umbral, a partir del cual crece la intensidad de emisión, mientras que la de B^* permanece constante hasta bombeos de 1 mJ en el caso de no equilibrio y hasta bombeos de ~ 0.1 mJ en el caso de equilibrio. En este último caso, la intensidad de la emisión de B^* vuelve a crecer a partir de 0.1 mJ de bombeo.



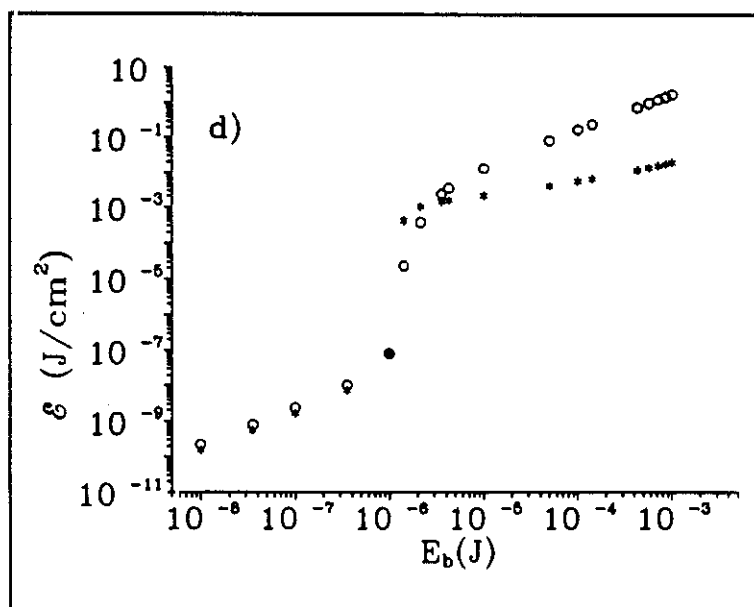
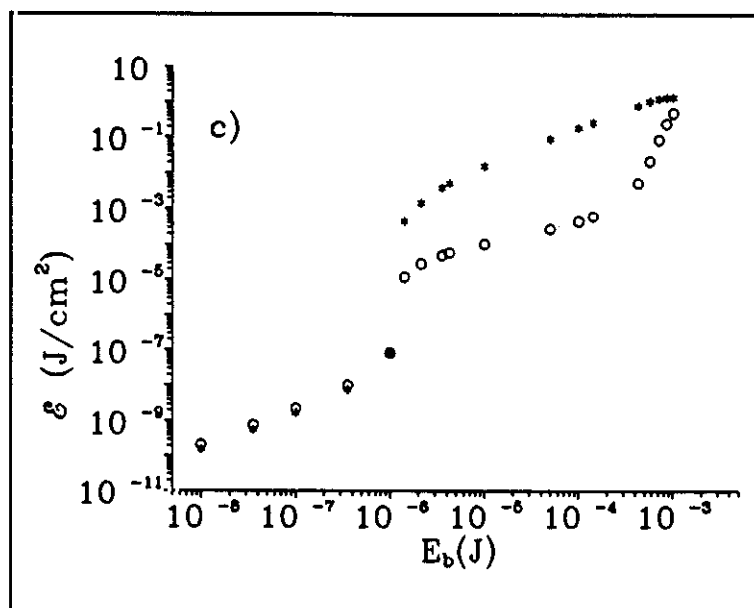


Figura 4.3.6a-d Solapamiento entre bandas. N^* emite más hacia el rojo. B^* (*), N^* (○).
a) y b) $[M]_0 = 5 \times 10^{-3}$ M, $[H^+]_0 = 0.5$ M; c) y d) $[M]_0 = 5 \times 10^{-3}$ M, $[H^+]_0 = 5 \times 10^{-3}$ M.
a) y c) Equilibrio en el estado excitado.
 $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^f = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $k_{BN} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.
b) y d) No equilibrio en el estado excitado.
 $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^f = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $k_{BN} = 10^9 \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} = 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

Si la concentración de la especie N es menor que la de B en el estado fundamental, el comportamiento viene descrito por las figuras 4.3.6c y d. Se tienen ahora dos regímenes de funcionamiento distintos. En el caso de equilibrio (Figura 4.3.6c), ambas especies alcanzan prácticamente a la vez el umbral, para luego seguir un crecimiento típico, más rápido para la especie N que para la B y la emisión de la especie N^* es siempre inferior a la de B^* , si bien tiende a igualarse a bombeos altos. Sin embargo, si la situación es de no equilibrio en el estado excitado (Figura 4.3.7d), es la emisión de la especie N^* la que predomina en la mayor parte del rango de energías de bombeo. Esto se debe a que al estar cercanas en umbral N^* y B^* , una vez que B^* empieza a emitir se despuebla radiativamente. Para que se mantenga el equilibrio en el estado excitado toma población de N^* , por lo que se observa la emisión de B^* con más intensidad. Si no hay equilibrio, a pesar de que B^* supera antes el umbral, predomina el efecto de absorción de la emisión de B^* por N y es esta especie la que emite láser más fácilmente, a pesar de haber menos concentración en el estado fundamental.

Se ha observado también que la especie que tiene la emisión más intensa sigue un crecimiento del tipo asociado a una sola especie, independientemente de si la especie con menos emisión llega a emisión tipo láser o no. El tipo de emisión de ésta última especie influye sólo en la intensidad total de la emisión de la primera especie.

Como resumen podemos decir que en estos casos, en los que a lo sumo el proceso ácido-base tiene constantes en el estado excitado tales que $-\log(k_{BN}/k_{NB})$ difiera a lo sumo en una unidad del pK_a del estado fundamental, la composición de éste es esencial. Solamente en un pequeño entorno de $[H^+]_0$ se observa emisión láser de intensidades comparables para las dos especies, a energías de bombeo altas. Una vez fijada esta situación, una disminución de la intensidad de bombeo contribuye sólo a variar las proporciones de emisión, manteniéndose siempre la misma especie como más intensa, en el rango de energías de bombeo estudiado.

En todos los casos estudiados con solapamiento entre bandas, debido a las energías de bombeo utilizadas, las poblaciones del estado excitado son inferiores al 1% de la del estado fundamental y por tanto el pH lo fija la composición del fundamental y es aproximadamente homogéneo en x y t .

Otra característica destacable es que, a energía de bombeo constante, la intensidad de

fotones emitida por las dos especies, es prácticamente igual en todos los casos de solapamiento, independientemente de quién emita más al rojo, el valor de $[H^+]_0$ y situación de equilibrio o no equilibrio. Además la energía de emisión coincide con la emitida por una sola especie que absorba donde la especie más al azul y emita donde lo haga la especie más al rojo. Esto indica que la reabsorción por solapamiento entre bandas es total y que los procesos ácido-base contribuyen a una redistribución de la energía de excitación entre la emisión de las dos especies, pero no se introducen pérdidas totales.

• Casos sin solapamiento

Se ha estudiado únicamente el caso de B^* emitiendo más hacia el rojo. Al igual que en el caso de solapamiento entre bandas de absorción y fluorescencia de una y otra especie, obtenemos situaciones en las que sólo aparece emisión láser de la especie B, de ambas, o sólo de N, dependiendo de los valores de las constantes cinéticas k_{BN} y k_{NB} y la concentración de protones $[H^+]_0$. Las figuras 4.3.7 y 4.3.8 muestran la energía asociada a cada pulso en las condiciones que se señalan.

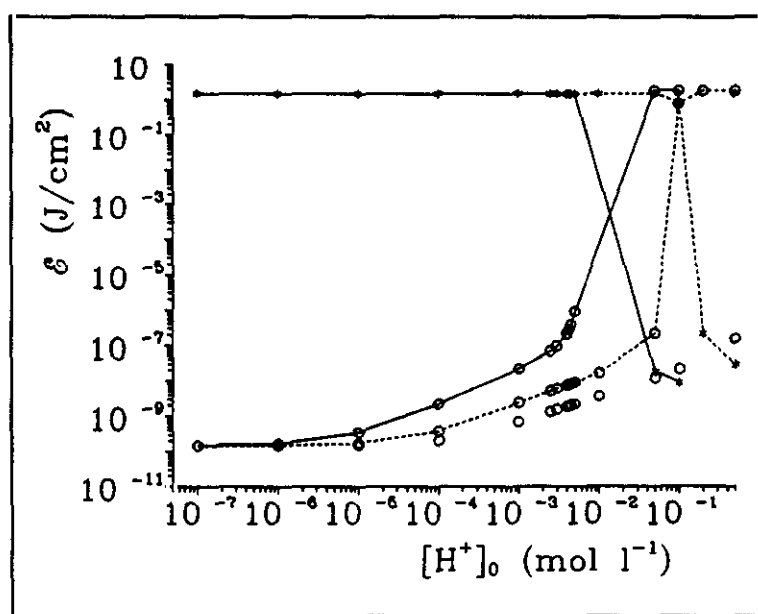


Figura 4.3.7 Dependencia de la intensidad de emisión de B^* y N^* con $[H^+]_0$.
 No solapamiento entre bandas. B^* emite más hacia el rojo. Equilibrio en el estado excitado.
 $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^f = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $k_{BN} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $[M]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.
 $B^*(*)$ $k_{NB} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $(-*)$ $k_{NB} = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $(\rightarrow*)$ $k_{NB} = 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.
 $N^*(\circ)$ $k_{NB} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $(-\circ-)$ $k_{NB} = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $(\rightarrow\circ\rightarrow)$ $k_{NB} = 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

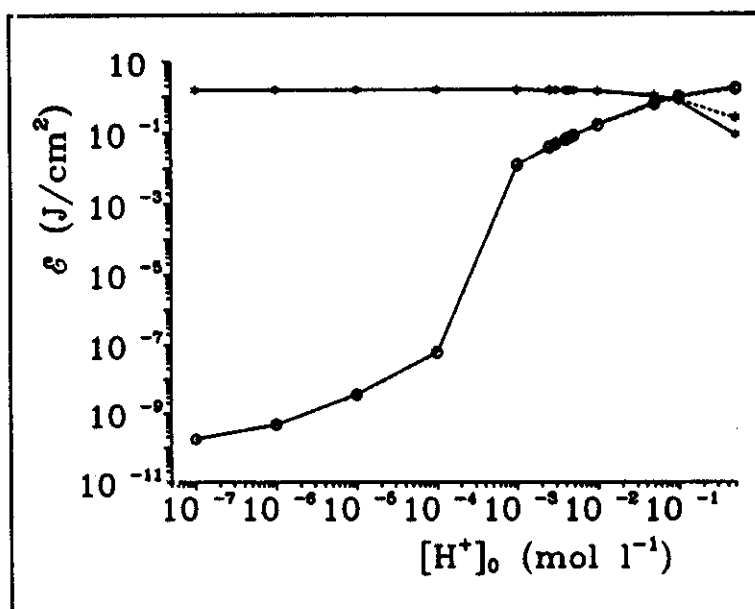


Figura 4.3.8 Dependencia de la intensidad de emisión de B^* y N^* con $[H^+]_0$.
 No solapamiento entre bandas. B^* emite más hacia el rojo. No equilibrio en el estado excitado.
 $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^f = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $k_{BN} = 10^9 \text{ s}^{-1}$, $[M]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.
 $B^*(*)$ $k_{NB} = 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $(-*)$ $k_{NB} = 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $(-*)$ $k_{NB} = 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.
 $N^*(\circ)$ $k_{NB} = 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $(-\circ-)$ $k_{NB} = 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; $(-\circ-)$ $k_{NB} = 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

Se aprecia un incremento de la emisión de la especie ácida a medida que aumenta $[H^+]_0$. Existe una diferencia clara entre los casos de igual k_{BN} pero distinta k_{NB} y las discrepancias entre el caso de equilibrio y no equilibrio son sustanciales, alcanzándose el umbral de la especie N a una concentración $[H^+]_0$ más baja en el caso de no equilibrio. La zona de $[H^+]_0$ en la que se produce emisión láser simultánea de las dos especies es estrecha, como lo era en el caso de solapamiento. No obstante, si no hay solapamiento ni equilibrio (Figura 4.3.8) esa zona es algo más ancha que en el resto de los casos. Más tarde comentaremos el por qué de observar más fácilmente emisión simultánea de dos especies en los casos de no equilibrio, frente a los de equilibrio. Destacamos que las proporciones de emisión son distintas a las que corresponderían en fluorescencia en estado estacionario, que se comporta según (1.5.7-8) y que representamos en la figura 4.3.9 para los mismos casos que en las figuras 4.3.7 y 4.3.8. Se aprecia claramente al comparar ambos conjuntos de figuras que, al comenzar a emitir láser una especie, inhibe la emisión de la otra, respecto al estado estacionario. Sin embargo, la suma total de intensidad de fotones emitida por una y otra especie si es constante, al igual que en el caso de solapamiento, en todo el rango de $[H^+]_0$. De este comportamiento volvemos a concluir que los procesos ácido-base no introducen pérdidas

totales en la intensidad de emisión láser, sino que solamente redistribuyen la energía de excitación.

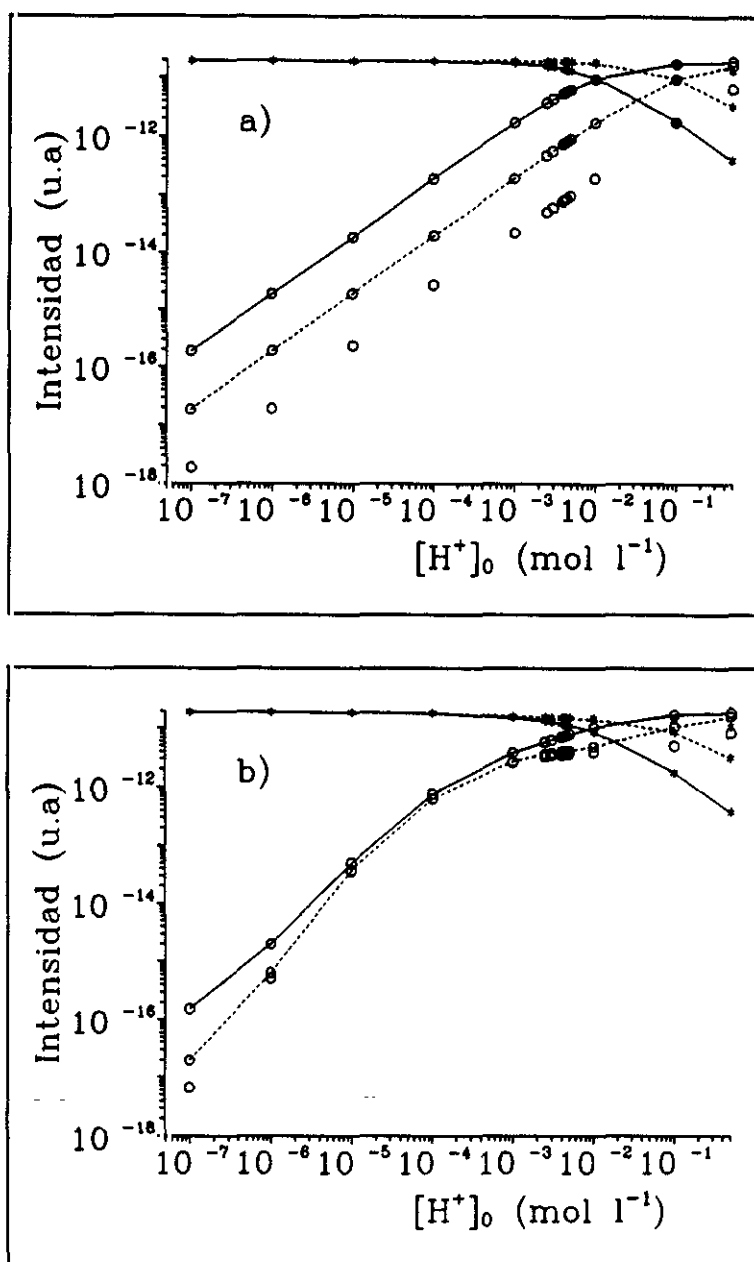


Figura 4.3.9a y b

a), b) Emisión de las especies B^* (—), N^* (---) en estado estacionario según (1.5.7-8).

$pK_a = 1$, $k_B = k_N = (1/3.9) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $\epsilon_B = \epsilon_N = 7104 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$, $[M]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

a) Equilibrio en el estado excitado.

$k_{BN} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, B^* (*) $k_{NB} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (---) $k_{NB} = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (—*) $k_{NB} = 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

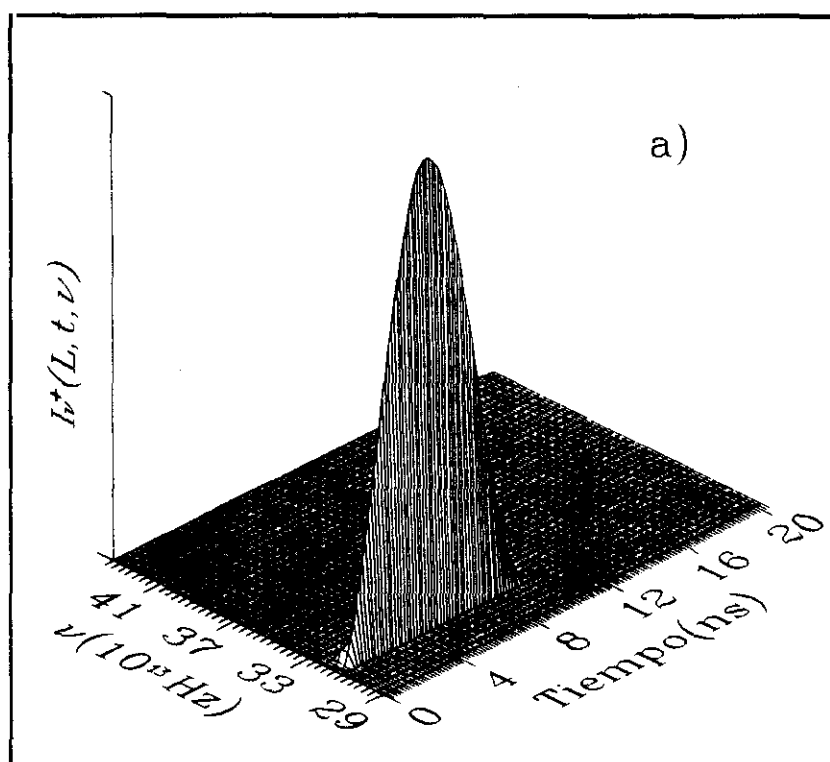
N^* (○) $k_{NB} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (-○-) $k_{NB} = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (—○—) $k_{NB} = 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

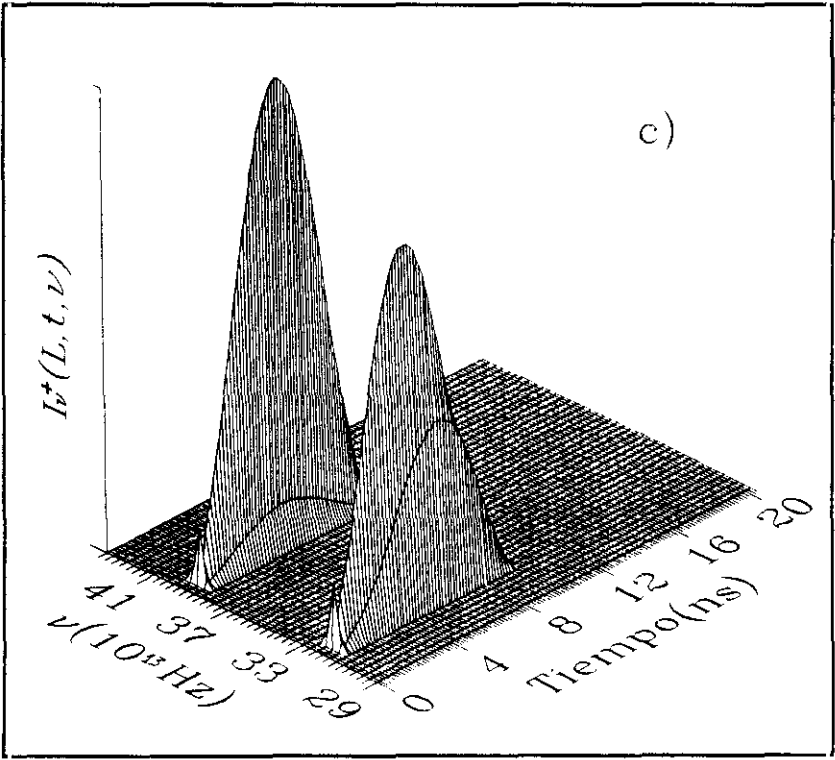
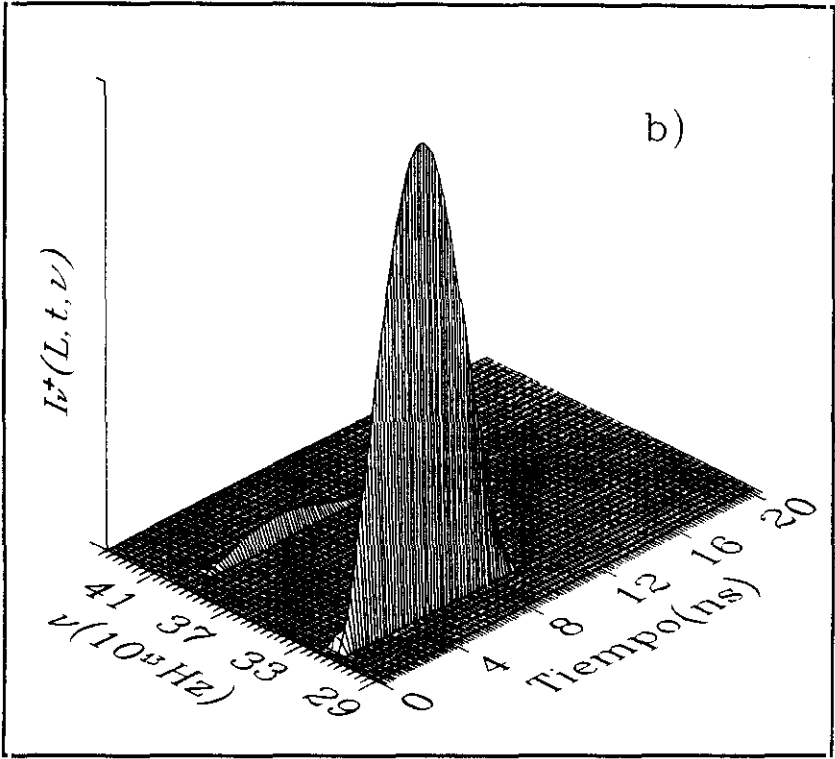
b) No equilibrio en el estado excitado.

$k_{BN} = 10^9 \text{ s}^{-1}$, B^* (*) $k_{NB} = 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (---) $k_{NB} = 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (—*) $k_{NB} = 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

N^* (○) $k_{NB} = 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (-○-) $k_{NB} = 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$; (—○—) $k_{NB} = 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

En las figuras 4.3.10a-d reflejamos el comportamiento temporal en un caso concreto, para diferentes $[H^+]_0$. Aunque hay cierto retraso temporal relativo entre los máximos de ambos pulsos, no existe una fuerte dependencia con $[H^+]_0$ y no puede controlarse con este parámetro, para las energías de bombeo utilizadas. Puede observarse como se pasa de obtener emisión de la especie B^* a emisión de las dos especies, variando la concentración de protones.





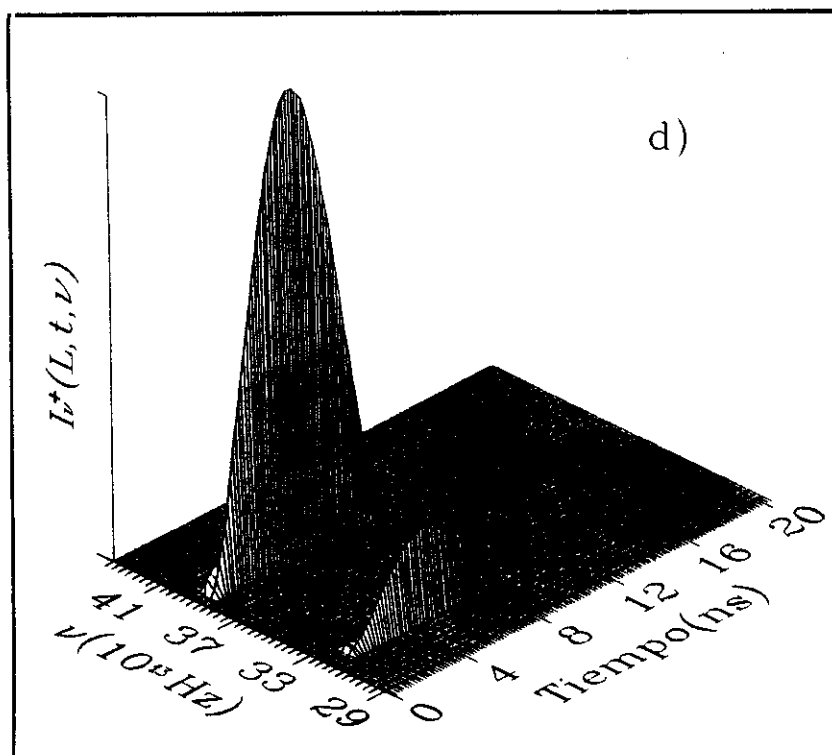


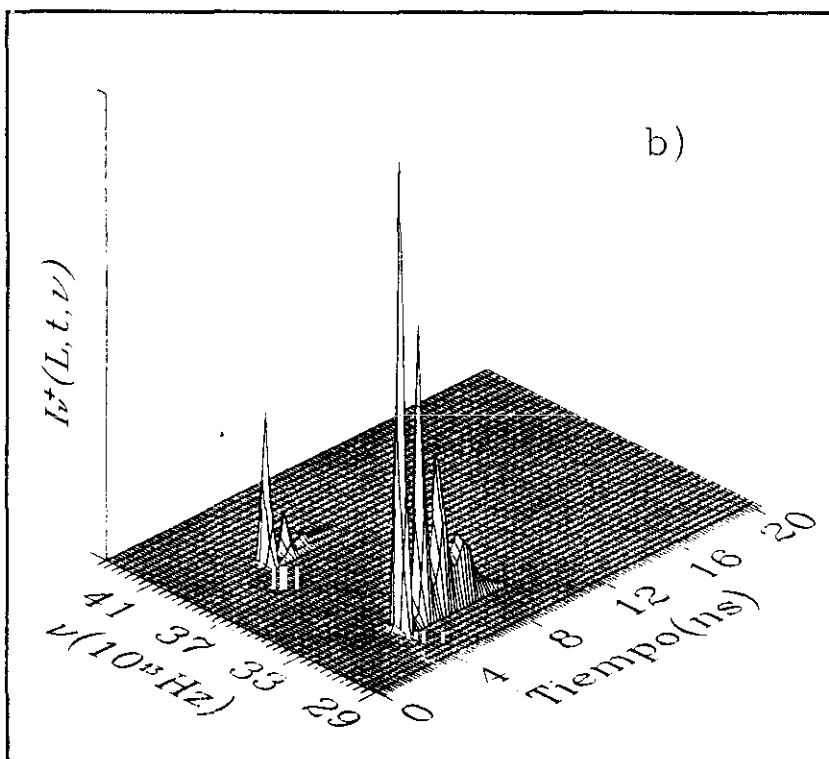
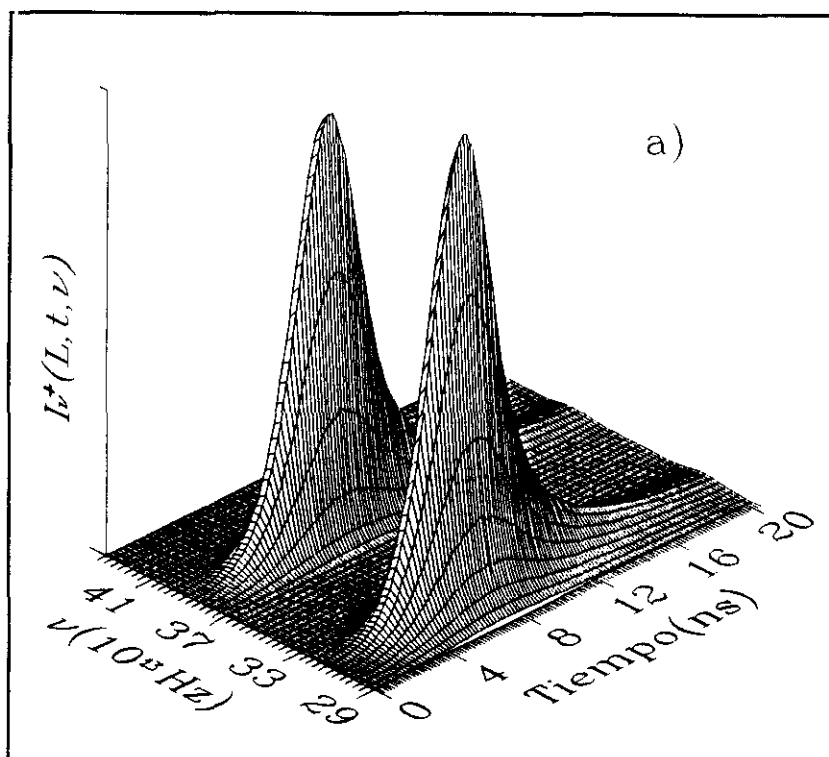
Figura 4.3.10a-d Evolución espectro-temporal de la emisión láser de las especies B^* y N^* . No solapamiento entre bandas. B^* emite más hacia el rojo. No equilibrio en el estado excitado. $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^f = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $k_{BN} = 10^9 \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} = 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $[M]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[H^+]_0$: a) 10^{-7} M , b) $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, c) 0.1 M , d) 0.5 M .

Nuevamente sólo un 1% de la población total de moléculas es excitada y el pH es homogéneo en x y t y está fijado por la composición del estado fundamental.

Al igual que en el caso de solapamiento y en situaciones de equilibrio y no equilibrio en el estado excitado, se hizo un barrido respecto a E_b , obteniéndose los siguientes resultados:

Casos con equilibrio en el estado excitado:

Se eligió un caso que presentaba un pulso doble para bombeo con 1 mJ. Los datos empleados fueron: $[M]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[H^+]_0 = 0.1 \text{ M}$, $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^f = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $k_{BN} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$. El rango de energías de bombeo estudiado fue $0.1 \mu\text{J}$ -1 mJ. A medida que se aumenta la energía de bombeo, se pasa de una situación de fluorescencia, seguida de emisión láser de un solo pulso o con oscilaciones de relajación y por último a emisión láser muy por encima del umbral, es decir el mismo tipo de casuística que en el caso de una especie. Los diferentes regímenes de funcionamiento pueden verse en la figura 4.3.11a,b,c y d.



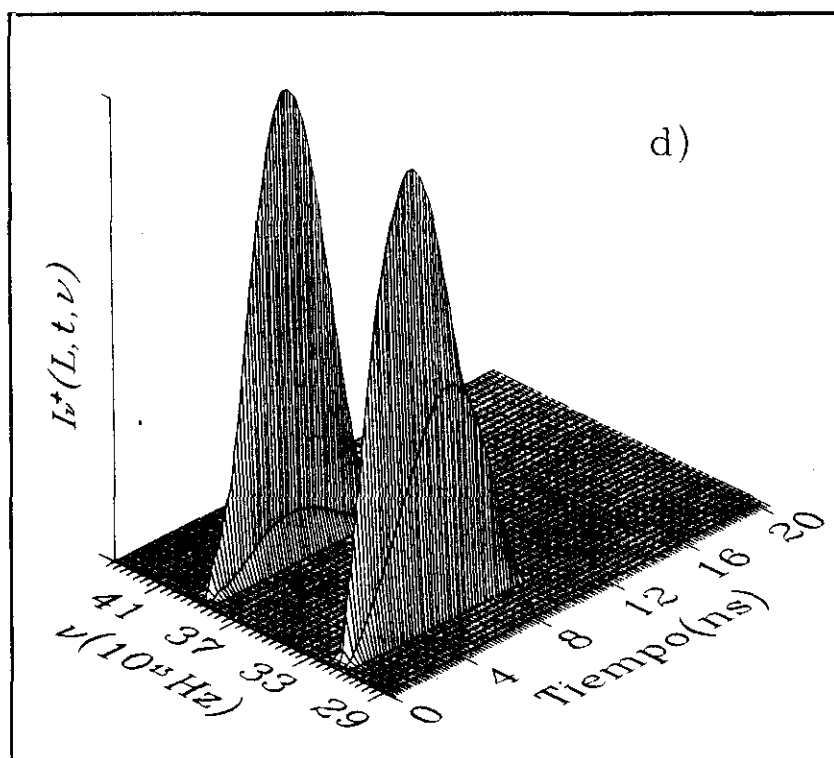
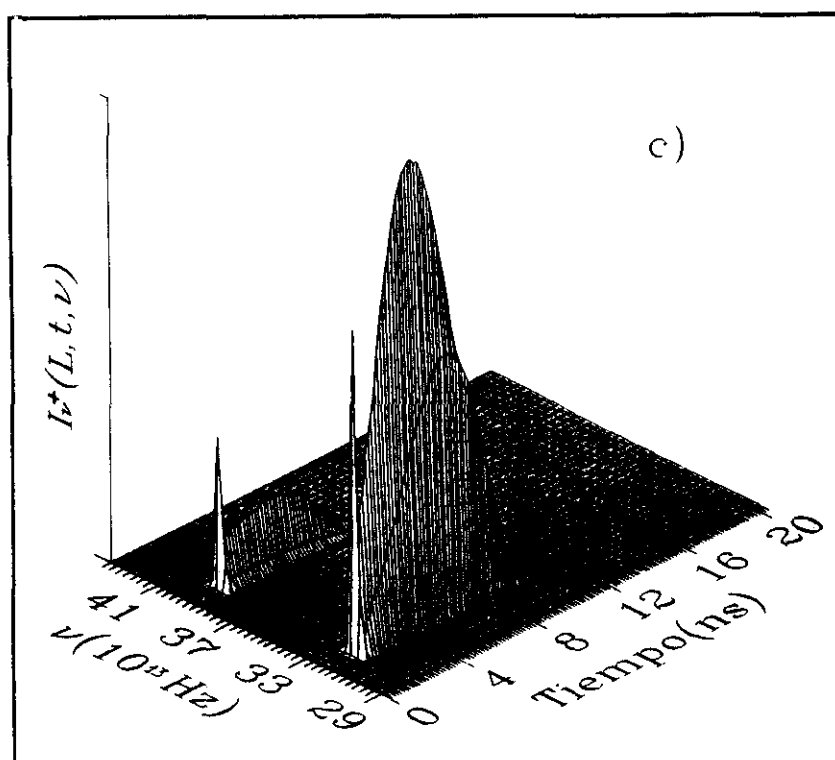


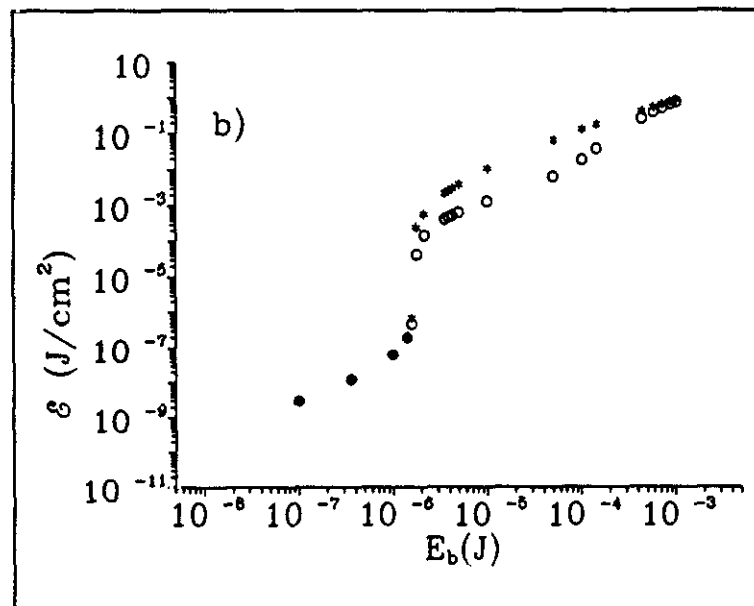
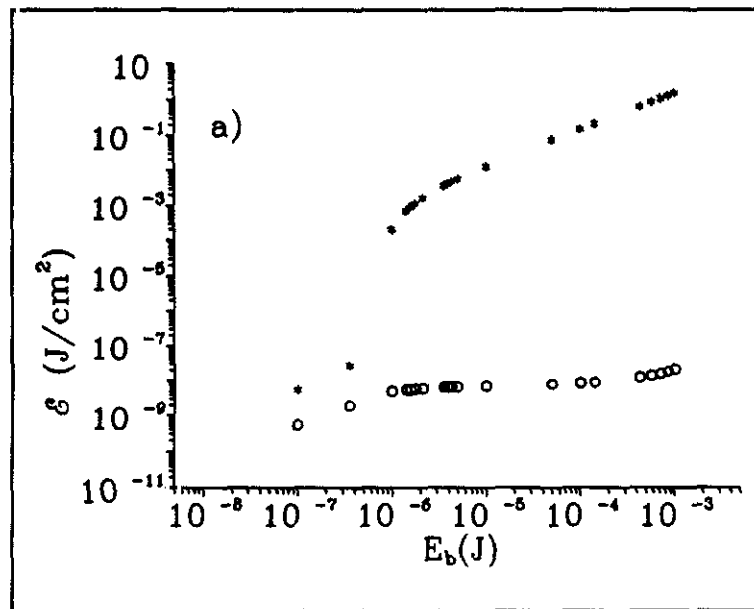
Figura 4.3.11a-d Regímenes de funcionamiento con doble pulso. Equilibrio en el estado excitado.

No solapamiento entre bandas. B^* emite más hacia el rojo. $M_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H^+]_0 = 0.1 \text{ M}$.

$pK_a = pK_a^* = 1$, $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^f = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $k_{BN} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

a) $E_b = 10^{-3} \text{ mJ}$, b) $E_b = 5 \times 10^{-3} \text{ mJ}$, c) $E_b = 0.1 \text{ mJ}$, d) $E_b = 0.85 \text{ mJ}$.

Por otro lado, al variar E_b varía la proporción de la emisión de N^* frente a la de B^* , como se aprecia en las figuras 4.3.12a, b, c, para el caso anterior, con tres valores distintos de k_{NB} .



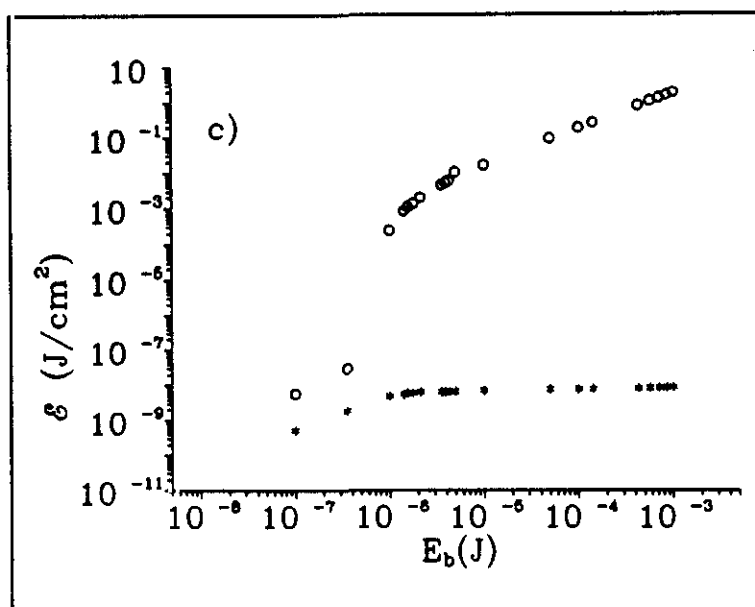


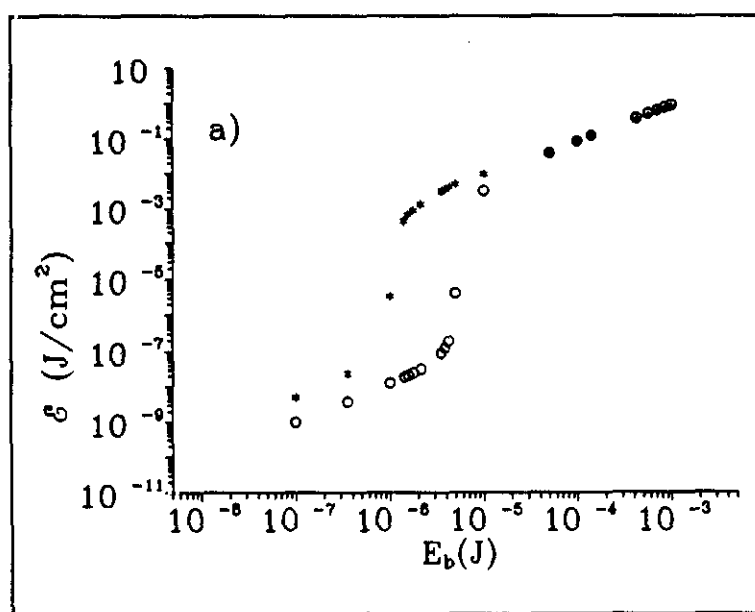
Figura 4.3.12 Dependencia de la densidad de energía de salida con la energía de bombeo. No solapamiento entre bandas. B* emite más hacia el rojo. Equilibrio en el estado excitado. B(*), N(○). $[M]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[H^+] = 0.1 \text{ M}$, $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^f = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $k_{BN} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$.
 a) $k_{NB} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, b) $k_{NB} = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, c) $k_{NB} = 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

Se observa cómo el valor de pK_a^* es determinante para observar emisión de las dos especies. Solamente cuando $pK_a^* = pK_a$ llega a observarse simultáneamente emisión de las dos especies a valores adecuados de la energía de bombeo E_b . Nuevamente se explica este comportamiento teniendo en cuenta que cuando una especie empieza a emitir láser, su nivel excitado se despuebla rápidamente y para mantener el equilibrio toma población de la otra especie, disminuyendo así su inversión de población e inhibiendo por tanto la emisión láser. Si la concentración de ambas especies en el estado fundamental es la misma, se alcanza a la vez el umbral y si el pK_a^* es igual al del fundamental no se desplaza el equilibrio del estado excitado y se observa simultáneamente emisión de las dos especies.

Casos de no equilibrio en el estado excitado:

Se estudiaron tres casos que presentaban doble pulso para bombeo con 1 mJ, con los siguientes datos: $[M]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[H^+]_0 = 0.1 \text{ M}$, $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^f = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $k_{BN} = 10^9 \text{ s}^{-1}$. El rango de energías de bombeo estudiado fue 0.1 μJ -1 mJ. Al aumentar la energía de bombeo se llega a diferentes regímenes temporales en la emisión láser, análogos a los descritos en el caso de equilibrio, en la Figura 4.3.11. El valor de k_{NB} hace que la especie B alcance el umbral antes, simultáneamente o después que la N, según se aprecia en la figura 4.3.13a, b, c. Al contrario que

en el caso de equilibrio, se observa emisión láser de las dos especies para todos los valores de k_{BN}/k_{NB} . Ello es debido a que las especies son igualmente buenas espectroscópicamente para presentar emisión láser y, al haber la misma concentración de la especie B que de la N en el estado fundamental, se excitan igual número de moléculas de una especie que de otra. En el estado excitado se produce una reorganización de las poblaciones, según el cociente k_{BN}/k_{NB} , pero al no ser muy rápidas estas constantes esta reorganización se produce durante el proceso de amplificación y no antes, por lo que no hay pérdida sustancial de población de ninguna especie en el estado excitado y puede observarse emisión láser de ambas en todo el rango de bombeo estudiado, siendo decisivo el valor de las constantes cinéticas en el estado excitado a la hora de determinar qué especie tiene el umbral más bajo.



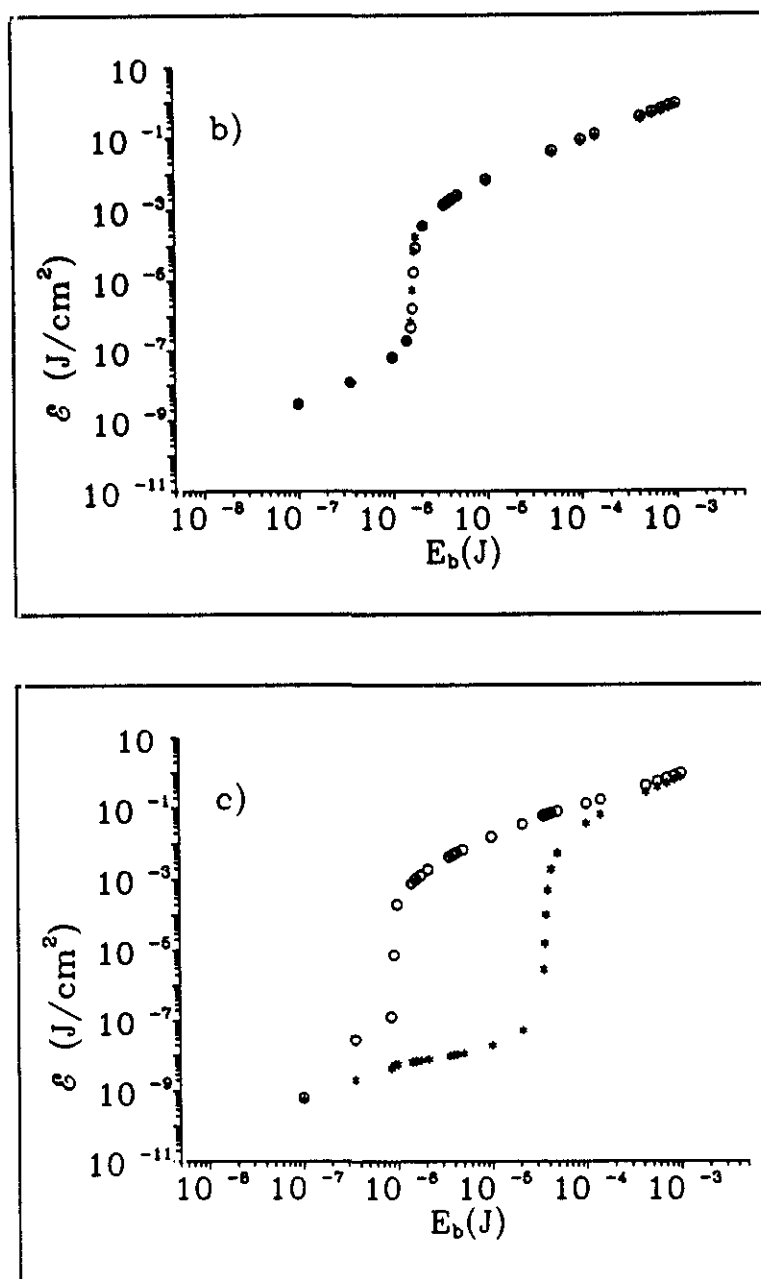


Figura 4.3.13 Dependencia de la densidad de energía de salida con la energía de bombeo. No solapamiento entre bandas. B^* emite más hacia el rojo. No equilibrio en el estado excitado. B^* , $N(O)$.

$$[H^+]_0 = 0.1 \text{ M}, [M]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}, k_{BN} = 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

$$\text{a) } k_{NB} = 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}, \text{ b) } k_{NB} = 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}, \text{ c) } k_{NB} = 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}.$$

Por último, volvemos a observar, al igual que en el caso de no solapamiento, cómo la energía de salida asociada a la especie con emisión más intensa, sigue siempre un crecimiento del tipo visto para una sola especie, en todo el rango de E_b estudiado, e independiente, salvo en

intensidad, del comportamiento de la otra especie. Esto sucede si hay o no equilibrio en el estado excitado.

Inhomogeneidad en $[H^+](x,t)$

Otra peculiaridad en este tipo de procesos que hemos puesto de manifiesto, es la aparición de una dependencia del pH con la posición en el medio amplificador, y que es consecuencia de la inhomogeneidad de la poblaciones en el estado excitado. Cuando la diferencia entre pK_a y pK_a^* es muy grande, el pH se ve afectado por la poca población de moléculas en los estados excitados, pero incluso en los casos con poca diferencia aparece una distribución $[H^+](x,t)$ en el medio. En la figura 4.3.14 mostramos dicho comportamiento, para un caso concreto. Aunque son variaciones de sólo un 5% aproximadamente, dan una imagen clara de la forma en que reacciona el medio frente a la propagación de la densidad de radiación.

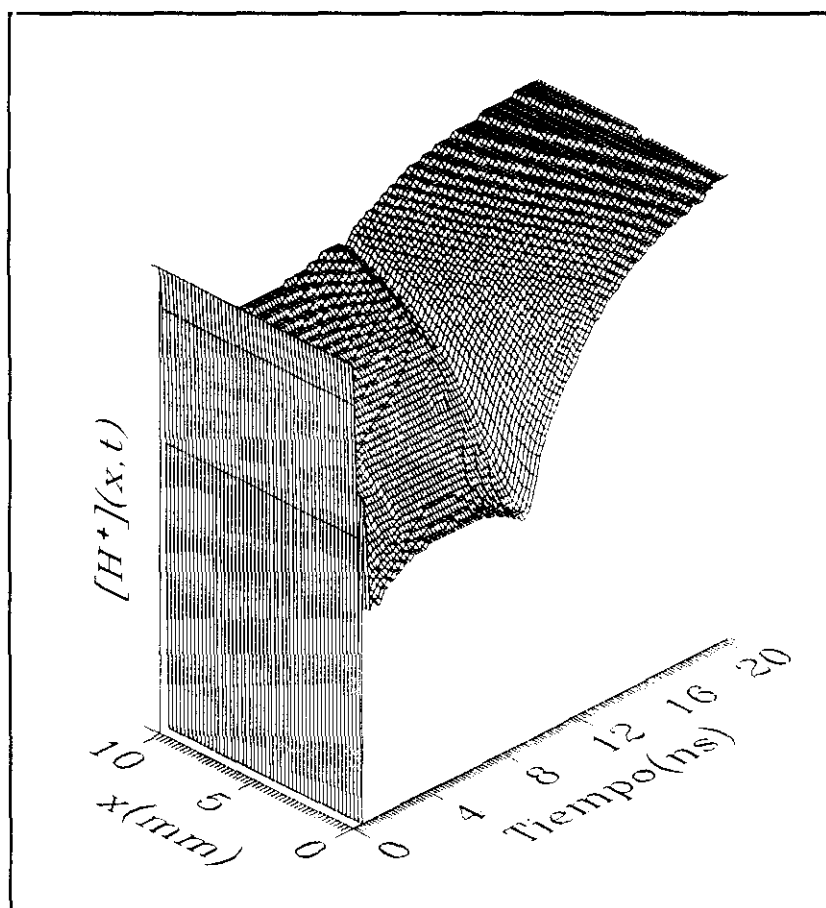


Figura 4.3.14 Inhomogeneidad en $[H^+](x,t)$.
 $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^f = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, $k_{BN} = 10^9 \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ ($pK_a = 1$, $pK_a^* = 3$).
 $[M]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[H^+]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$.

ν (cm s ⁻¹)	$\sigma_{bN}=\sigma_{bB}$ (cm ²)	$(\sigma_{aN})_A=(\sigma_{aB})_A$ (cm ² s ⁻¹)	$\Delta\nu_{0aN}=\Delta\nu_{0aB}$ (s ⁻¹)	$\Delta\nu_{0eN}=\Delta\nu_{0eB}$ (s ⁻¹)	$Q_{0N}=Q_{0B}$	$\tau_N=\tau_B$ (ns)
2.2×10^{10}	2.72×10^{-17}	3.3×10^{-4}	3.31×10^{13}	3.34×10^{13}	0.95	3.9

	ν_{0aN} (s ⁻¹)	ν_{0eN} (s ⁻¹)	ν_{0aB} (s ⁻¹)	ν_{0eB} (s ⁻¹)
Casos con solapamiento B* emite más hacia el rojo	4.16×10^{14}	3.95×10^{14}	3.95×10^{14}	3.71×10^{14}
Casos con solapamiento N* emite más hacia el rojo	3.95×10^{14}	3.71×10^{14}	4.16×10^{14}	3.95×10^{14}
Casos sin solapamiento B* emite más hacia el rojo	4.16×10^{14}	3.95×10^{14}	3.46×10^{14}	3.25×10^{14}

Tabla 4.3.I Datos espectroscópicos para las especies ácido-base.

$$N_T = 3 \times 10^{18} \text{ moléculas/cm}^3.$$

$$\delta\nu = 3.5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}.$$

4.3.4 Umbrales para dos especies en equilibrio ácido-base

Al igual que comentamos en el apartado 4.2.3, es posible hacer una estimación de los umbrales de emisión láser, sin necesidad de resolver las ecuaciones dinámicas del proceso de amplificación. Hemos deducido dicha estimación basándonos en la de Schawlow-Townes junto con las ecuaciones de balance con dependencia sólo temporal, que describen la evolución del proceso ácido-base en estado estacionario.

Consideremos el esquema 1.5.1. Con objeto de mostrar únicamente cuál es el efecto de las constantes cinéticas en el valor de los umbrales, consideraremos que no hay solapamiento entre la fluorescencia de una especie y la absorción de la otra, de modo que las inversiones de población umbrales en los niveles láser de las especies N y B (N_{1NU} y N_{1BU}) podrán deducirse de 4.2.24, es decir

$$N_{1BU} = [-\ln(R)/L + \sigma_{aB}N_{TB}] / (\sigma_{eB} + \sigma_{aB}) \quad (4.3.11)$$

$$N_{1NU} = [-\ln(R)/L + \sigma_{aN}N_{TN}] / (\sigma_{eN} + \sigma_{aN})$$

siendo N_{TB} y N_{TN} las concentraciones totales que se necesitarían de la especie B y N si las especies estuvieran aisladas. Para calcular las intensidades de bombeo umbrales I_{bNU} , I_{bBU} de las especies N y B, respectivamente, consideremos las ecuaciones de balance para el proceso B-N del esquema 1.5.1, en el estado estacionario y en el umbral

$$\sigma_{bN}N_{0N}I_b - N_{1N}/\tau_N - k_{BN}N_{1N} + k_{NB}[H^+]N_{1B} = 0 \quad (4.3.12)$$

$$\sigma_{bB}N_{0B}I_b - N_{1B}/\tau_B + k_{BN}N_{1N} - k_{NB}[H^+]N_{1B} = 0 \quad (4.3.13)$$

$$-\sigma_{bN}N_{0N}I_b + N_{1N}/\tau_N + k_{NB}^f[H^+]N_{0B} - k_{BN}^fN_{0N} = 0 \quad (4.3.14)$$

$$N_{0N} + N_{0B} + N_{1N} + N_{1B} = N_T \quad (4.3.15)$$

Resolviendo este sistema lineal de ecuaciones para N_{1N} y N_{1B} se tiene

$$A([H^+])I_{bN}^2 + B([H^+])I_{bN} + C([H^+]) = 0 \quad (4.3.16)$$

$$A'([H^+]')I_{bB}^2 + B'([H^+]')I_{bB} + C'([H^+]') = 0 \quad (4.3.17)$$

con

$$A([H^+]) = N_T([H^+])k_{NB}\sigma_{bN}\sigma_{bB}\tau_N^2\tau_B - N_{1N}\alpha([H^+]) \quad (4.3.18)$$

$$B([H^+]) = \quad (4.3.19)$$

$$= N_T[H^+]\tau_N^2(k_{NB}^f\sigma_{bN} + [H^+]k_{NB}k_{NB}^f\sigma_{bN}\tau_B + k_{NB}k_{BN}^f\sigma_{bB}\tau_B) - N_{1N}\beta([H^+])$$

$$C([H^+]) = -N_{1N}\gamma([H^+]) \quad (4.3.20)$$

$$A'([H^+]') = N_T(k_{BN}\sigma_{bN}\sigma_{bB}\tau_N^2\tau_B) - N_{1B}\alpha([H^+]') \quad (4.3.21)$$

$$B'([H^+]') = \quad (4.3.22)$$

$$= N_T\tau_B(k_{BN}^f\sigma_{bB}\tau_N + [H^+]'k_{BN}k_{NB}^f\sigma_{bN}\tau_N^2 + k_{BN}k_{BN}^f\sigma_{bB}\tau_N^2) - N_{1B}\beta([H^+]')$$

$$C'([H^+])' = -N_{1N}\gamma([H^+])' \quad (4.3.23)$$

donde:

$$\alpha([H^+]) = \sigma_{bN}\sigma_{bB}\tau_N^2\tau_B([H^+]k_{NB} + k_{BN}) \quad (4.3.24)$$

$$\begin{aligned} \beta([H^+]) = & \tau_N^2\sigma_{bN}(k_{BN} + [H^+]k_{NB}^f) + \tau_N\tau_B\sigma_{bB}([H^+]k_{NB} + k_{BN}^f) + \\ & + \tau_N^2\tau_B(\sigma_{bN}[H^+]k_{NB}^f([H^+]k_{NB} + k_{BN}) + \sigma_{bB}k_{BN}^f([H^+]k_{NB} + k_{BN})) \end{aligned} \quad (4.3.25)$$

$$\begin{aligned} \gamma([H^+]) = & \tau_N^2k_{BN}([H^+]k_{NB}^f + k_{BN}^f) + \tau_N([H^+]k_{NB}^f + k_{BN}^f) + \\ & + \tau_N\tau_B[H^+]k_{NB}([H^+]k_{NB}^f + k_{BN}^f) \end{aligned} \quad (4.3.26)$$

Sustituyendo en (4.3.16) y (4.3.17) las poblaciones umbrales N_{1NU} y N_{1BU} , la concentración total de moléculas N_T y las concentraciones $[H^+]$ y $[H^+]'$, se obtendrían las intensidades umbrales de bombeo I_{bNU} , I_{bBU} . $[H^+]$ y $[H^+]'$ pueden calcularse con el valor del pK_a del estado fundamental y los valores de las constantes cinéticas en el estado excitado. En efecto:

$$k_{BN}/k_{NB} = N_{1B}[H^+]/N_{1N} \quad (4.3.27)$$

$$k_{BN}^f/k_{NB}^f = N_{0B}[H^+]/N_{0N} \quad (4.3.28)$$

$$[H^+]_0 = N_{0N} + N_{1N} + [H^+] \quad (4.3.29)$$

$$N_T = N_{0N} + N_{1N} + N_{0B} + N_{1B} \quad (4.3.30)$$

obteniéndose $[H^+]$ en función de N_{1N} :

$$[H^+]^2 + [H^+](N_T - [H^+]_0 + k_{BN}^f/k_{NB}^f) - \quad (4.3.31)$$

$$-N_{1N}k_{BN}^f/k_{NB}^f - k_{BN}^f/k_{NB}^f[H^+]_0 + k_{BN}^f/k_{NB}^f N_{1N} = 0$$

o N_{1B} :

$$[H^+]'^2(-k_{NB}^f/k_{BN}^f) + [H^+]'(-1 + k_{NB}^f/k_{BN}^f([H^+]_0 - N_T) + \quad (4.3.32)$$

$$+ N_{1B}(k_{NB}^f/k_{BN}^f - k_{NB}^f/k_{BN}^f) + [H^+]_0 = 0$$

Cuando N_{1N} y N_{1B} toman sus valores en el umbral, $[H^+]$ y $[H^+]'$ son los que se sustituyen en (4.3.15) y (4.3.16).

Por otro lado, la concentración total de moléculas N_T se estimará del cálculo de umbrales para especies aisladas. Recordemos del apartado 4.2.3 que, si suponemos la radiación completamente absorbida en una profundidad d , la concentración total de moléculas sería $N_{TN} = 1/(\epsilon_N d)$ para la especie neutra y $N_{TB} = 1/(\epsilon_B d)$ para la básica. Tomando $N_T = \max(N_{TN}, N_{TB})$ las ecuaciones (4.3.27-30) pueden no tener solución y por tanto es conveniente operar con $N_T > \max(N_{TN}, N_{TB})$. Como N_{1NU} y N_{1BU} dependen de N_T y han sido calculados en principio con N_{TN} y N_{TB} , estrictamente deberían recalcularse para N_T , pero si además hay poco solapamiento entre la absorción y la fluorescencia de cada especie, la corrección es pequeña y puede despreciarse.

A partir de las intensidades umbrales de bombeo se deducen las energías umbrales de bombeo como en (4.2.26), es decir:

$$E_{bUB} = h\nu_b I_{bUB} S \Delta t_b \quad (4.3.33)$$

$$E_{bUN} = h\nu_b I_{bUN} S \Delta t_b \quad (4.3.34)$$

La consistencia de las aproximaciones realizadas puede comprobarse recalculando las longitudes de penetración efectivas $d([H^+])$, $d'([H^+])$. Para ciertos $[H^+]$ y N_T , habrá ciertas proporciones N_{0N} , N_{0B} calculables de (4.3.27-30) haciendo uso de N_{1NU} (análogamente para $[H^+]'$ con N_{1BU} obtendremos N'_{0N} , N'_{0B}), y la radiación será absorbida en una longitud

$$d([H^+]) = 1/(\epsilon_N N_{0N} + \epsilon_B N_{0B}) \quad (4.3.35)$$

$$d'([H^+]) = 1/(\epsilon_N N'_{0N} + \epsilon_B N'_{0B}) \quad (4.3.36)$$

Con objeto de mostrar la influencia de las constantes cinéticas, consideramos dos especies idénticas B y N ($N_{1BU} = N_{1NU}$): $\phi_N = \phi_B = 0.95$, $\tau_N = \tau_B = 3.9 \times 10^{-9}$ s, $\epsilon_N = \epsilon_B = 7104 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$, e idénticas secciones eficaces de absorción y emisión con valores típicos promedio $\sigma_{aB} = \sigma_{aN} = 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\sigma_{eB} = \sigma_{eN} = 10^{-16} \text{ cm}^2$, $N_T = (1 \times 10^{-2} \text{ M}) \times N_A$, N_{1BU} , N_{1NU} calculadas según (4.3.11) con $R_1 = 0.9$, $R_2 = 0.04$ y $[H^+]_0$ perteneciente al intervalo $[0 \text{ M}, 1 \text{ M}]$, que es un rango de concentraciones típico cuando un ácido fuerte se añade a una disolución hasta cambios en volumen inferiores al 10%. Aparte de estas consideraciones, con objeto de ver cuál es el efecto de tener un resonador real con pérdidas, sobre los umbrales, hemos introducido un factor global de pérdidas α (Ver Apéndice B), de modo que ahora las poblaciones umbrales vienen dadas por

$$N_{1BU} = [-\ln(R)/L + \sigma_{aB} N_{TB} + \alpha] / (\sigma_{eB} + \sigma_{aB}) \quad (4.3.37)$$

$$N_{1NU} = [-\ln(R)/L + \sigma_{aN} N_{TN} + \alpha] / (\sigma_{eN} + \sigma_{aN})$$

Se supuso equilibrio en el estado fundamental, de modo que $k_{BN}^f \gg 1/\tau_B, 1/\tau_N$. Utilizamos $k_{BN}^f = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB}^f = 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, que corresponde a $pK_a = 1$. La radiación excitadora se supuso

absorbida en un área $S=0.02 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ y el ancho temporal del pulso excitador de $\Delta t_b \approx 3.7 \text{ ns}$. En las figuras 4.3.15-16 mostramos las estimaciones de las energías de bombeo umbrales para diferentes valores de k_{BN}/k_{NB} , con k_{BN} constante, para situaciones con y sin pérdidas α . Presentamos sólo los valores de los umbrales para aquellas $[H^+]_0$ para las que (4.3.27-30) tienen solución. A medida que k_{NB} aumenta, la forma B(*) pasa de tener un umbral más bajo que la N(○) (Figuras 4.3.15a y 4.3.16a), a tenerlo más alto (Figuras 4.3.15b, c y 4.3.16b, c). Como era de esperar, el umbral de la especie B crece con $[H^+]_0$ mientras que el de N baja. No se aprecian grandes diferencias entre el caso de equilibrio (Figura 4.3.15) y no equilibrio (Figura 4.3.16). Para un valor típico como es $\alpha=2 \text{ cm}^{-1}$ (ver apartado 5.4), los umbrales suben, siguiendo la misma ley que cuando no hay pérdidas.

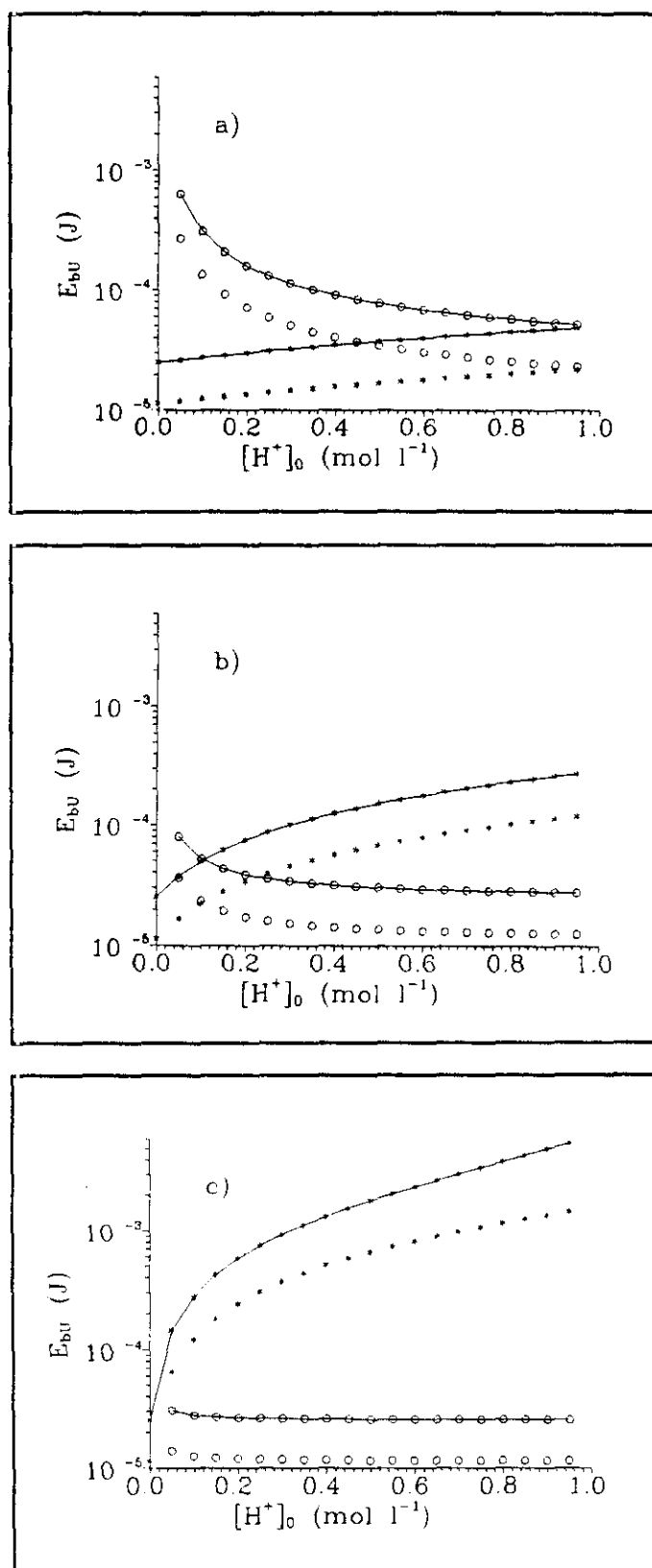


Figura 4.3.15 Energías umbrales para dos especies idénticas. Equilibrio en el estado excitado.
 $k_{BN}=10^{12} \text{ s}^{-1}$, a) $k_{NB}=10^{12} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, b) $k_{NB}=10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$, c) $k_{NB}=10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.
 B(*) $\alpha=0$; B($\text{---}\ast\text{---}$) $\alpha=2 \text{ cm}^{-1}$; N(\circ) $\alpha=0$; N($\text{---}\circ\text{---}$) $\alpha=2 \text{ cm}^{-1}$. Demás datos: Ver texto.

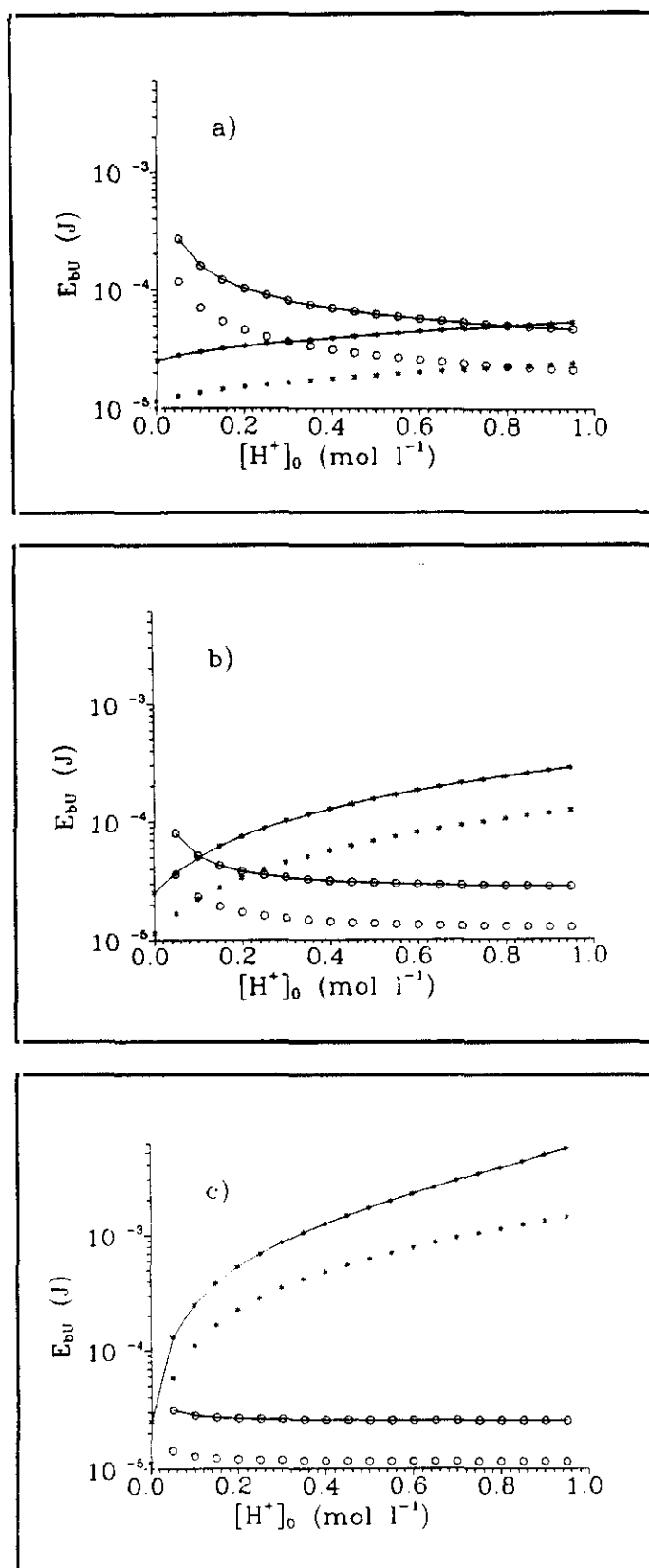


Figura 4.3.16 Energías umbrales para dos especies idénticas. No equilibrio en el estado excitado.

$k_{BN}=10^9$ s $^{-1}$, a) $k_{NB}=10^9$ s $^{-1}$ mol $^{-1}$ l, b) $k_{NB}=10^{10}$ s $^{-1}$ mol $^{-1}$ l, c) $k_{NB}=10^{11}$ s $^{-1}$ mol $^{-1}$ l.

B(*) $\alpha=0$; B(→) $\alpha=2$ cm $^{-1}$; N(○) $\alpha=0$; N(→) $\alpha=2$ cm $^{-1}$. Demás datos: Ver texto.

Capítulo 5

Medidas y simulación de la emisión láser

5.1 Estimación de umbrales

La estimación de las energías de bombeo umbrales se ha realizado suponiendo que las especies estaban aisladas. Esta situación puede considerarse en el caso de estar trabajando con formas puras y es además la situación en la que el umbral para cada especie es más bajo. La estimación de umbrales cuando existen equilibrios ácido-base descrita en el apartado 4.3.4, no es aplicable en nuestro caso, especialmente para la familia M, pues allí se suponía una situación de no solapamiento entre absorción y fluorescencia de una y otra especie.

Hemos considerado una cavidad resonante con $L=1$ cm, $R_1=0.95$, $R_2=0.20$ y excitación con un láser pulsado, bien de N_2 ($\lambda_b=337$ nm, anchura temporal 3.7 ns) o bien de XeCl de moléculas necesaria para absorber la radiación excitadora, N_T , se ha estimado usando la ley de Lambert-Beer; si a una profundidad de penetración $d=0.05$ cm, la intensidad decae $1/e$, entonces $N_T=1/(N_A \epsilon_b d)$ (N_A : número de Avogadro, ϵ_b : coeficiente de extinción molar de la muestra a la longitud de onda de bombeo). Este tipo de resonador y las características del láser de N_2 , son similares a los empleados en las medidas experimentales del apartado 5.3. La estimación de umbrales utilizada fue la descrita en el apartado 4.2.3, donde, para realizar una estimación más realista, hemos incluido el factor de pérdidas α , que se ha estimado como $\alpha=2$ cm⁻¹ en nuestro resonador (ver apartado 5.4). El resto de los datos se han tomado de los resultados espectroscópicos del capítulo 3. Las tablas 5.2.I y 5.2.II muestran los umbrales obtenidos para las diferentes especies de una y otra familia de compuestos.

Compuesto/Solvente/Especie			N ₂		XeCl	
			N _T (mol l ⁻¹)	E _{bU} (mJ)	N _T (mol l ⁻¹)	E _{bU} (mJ)
M1 DMSO	B		0.011	0.031	0.003	0.197
M2 DMSO	B		3.5×10^{-4}	0.027	1.9×10^{-4}	—
M3 DMSO	B		0.019	0.059	0.016	0.355
M1 AN	B		0.013	0.036	0.004	0.222
	N		0.002	0.037	0.003	0.210
	A		0.003	0.011	0.003	0.065
M2 AN	B		0.005	0.082	0.001	0.331
	N		0.005	0.047	0.008	0.261
	A		0.011	0.008	0.001	0.055
M3 AN	B		0.013	0.143	0.013	0.848
	N		0.003	0.128	0.004	0.660
	A		0.011	0.021	0.015	0.122

Tabla 5.2.I Energías de bombeo umbrales para especies aisladas, según (4.2.26). Familia M.
 — sin emisión láser en las condiciones consideradas.
 DMSO: Dimetilsulfóxido, AN: Acetonitrilo.

Compuesto/Solvente/Especie			N ₂		XeCl	
			N _T (mol l ⁻¹)	E _{bU} (mJ)	N _T (mol l ⁻¹)	E _{bU} (mJ)
N1 DMSO	N		0.004	0.017	0.005	0.102
N2 DMSO	N		0.021	0.018	0.022	0.106
N1 AN	N		0.007	0.012	0.008	0.071
	A		0.003	0.023	0.008	0.132
N2 AN	N		0.013	0.018	0.019	0.106
	A		0.008	0.008	0.044	0.046

Tabla 5.2.II Energías de bombeo umbrales para especies aisladas, según (4.2.26). Familia N.
 DMSO: Dimetilsulfóxido, AN: Acetonitrilo.

Se observa cómo los valores de las energías de bombeo umbrales para excitación con láser de N_2 están por debajo de la energía proporcionada por nuestro sistema experimental (0.5 mJ/pulso), por lo que cabe esperar que la mayoría de las especies presenten emisión láser.

5.2 Sistemas experimentales

El dispositivo experimental utilizado puede verse en la figura 5.2.1. El pulso de bombeo proviene de un láser de N_2 (337 nm, 3.7 ns de anchura a mitad de altura, 0.5 mJ/pulso) que es focalizado con una lente cilíndrica de cuarzo L sobre la cara anterior interna de una cubeta de vidrio de cuarzo de 1 cm de longitud, llena con la disolución de colorante. La cubeta está inclinada unos 10° para evitar que se acoplen las paredes de la cubeta con el resonador externo. Se emplearon dos cavidades resonantes: Una de ellas (CR1) estaba formada por dos espejos E_1 , E_2 (Figura 5.2.1) de reflectancias $R_1 \sim 95\%$ y $R_2 \sim 20\%$, medidas en un elipsómetro espectroscópico y por transmisión, respectivamente, separados una distancia total de 3 cm. La sintonización de la emisión láser de los colorantes, se efectuó mediante una red de difracción (rango de sintonización 360-720 nm, 2400 líneas/mm) posicionada en el lugar de E_1 en CR1. El segundo resonador (CR2) era también una cavidad de doble espejo con un reflector total E_1 ($R_1 \sim 100\%$) y una ventana de Pirax como espejo de acoplo E_2 ($R_2 \sim 4\%$), siendo la longitud total 8 cm. Un detector D detectaba las características del pulso del láser de colorante, que posteriormente enviaba al registrador R.

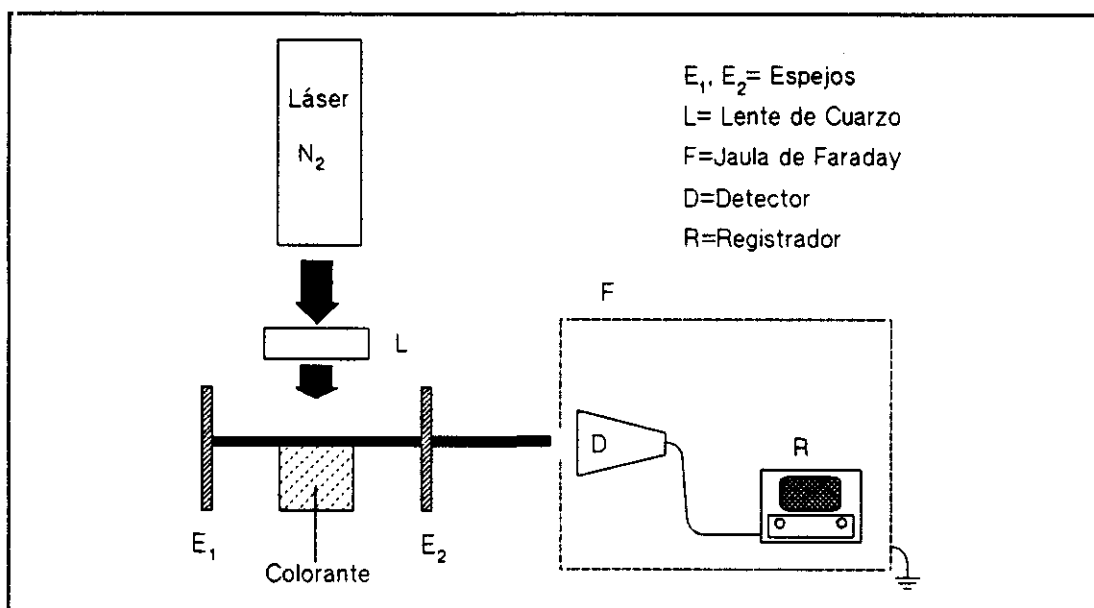


Figura 5.2.1 Montaje experimental para las medidas láser.

• Medida de la energía: En este caso D es una termopila (sensibilidad en onda continua = $10 \mu\text{W}$) y R es un voltímetro digital. Los dos resonadores se calibraron con Cumarina-500 ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$ en Etanol), obteniendo una eficiencia del 34% para CR1 y 32% para CR2. En [Mae84] pueden encontrarse referencias sobre eficiencias obtenidas por otros autores para este colorante. La eficiencia de la emisión láser ϕ_1 se obtuvo como el cociente entre la energía del pulso del láser de colorante y la energía excitadora. La energía de bombeo disminuye $\sim 10\%$ tras pasar la lente L, de modo que calculamos ϕ_1 como $\phi_1 = (\text{energía colorante}) / (0.9 \text{ energía } \text{N}_2)$. Todas las medidas de energía se hicieron a un ritmo de $\sim 4 \text{ pulsos s}^{-1}$. El error asociado a la determinación de ϕ_1 puede estimarse en un 10%.

• Registro temporal del pulso láser: En este sistema D es una fotocélula rápida de tipo planar ITL TF 1850 (0.1 ns de tiempo de subida y bajada, respuesta espectral del fotocátodo S-20) conectada (acoplo a 50Ω) a un digitalizador de transitorios programable Tektronix SCD 1000 (1 GHz de anchura de banda en tiempo real) en modo de *trigger* externo. Se registraron siempre 1024 puntos en 20 ns de fondo de escala (51 puntos/ns). La fotocélula se encontraba en el interior de una jaula de Faraday, con objeto de evitar el registro de señales eléctricas espúreas. El perfil temporal del pulso del láser de bombeo de N_2 se registró varias veces, obteniendo una buena reproducibilidad (5 %), con un ancho de pulso de 3.7 ns y puede verse en la figura 5.2.2.

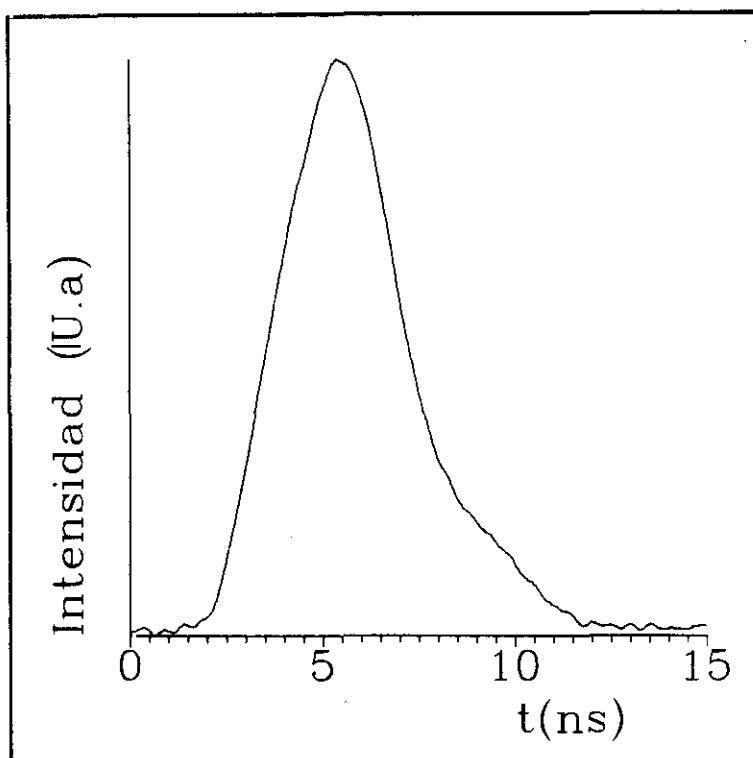


Figura 5.2.2 Registro temporal del pulso láser de N_2 de bombeo.

● **Registro espectral del pulso láser:** El pulso del láser de colorante era guiado, mediante una fibra óptica, a un monocromador de campo plano, dotado con una red de difracción para el visible o especializada en el azul (200 líneas/mm y 1200 líneas/mm sobre 2.5 cm respectivamente), seguido por un Analizador Óptico Multicanal (Optical Multichannel Analyzer, OMA) de 512 canales sobre 1.25 cm. Se tiene así una resolución de 0.6 y 0.1 nm respectivamente. La salida del OMA podía observarse en un osciloscopio, en tiempo real o después de varios ciclos de acumulación. El espectro obtenido era enviado a un registrador X-Y. La escala espectral se calibraba en cada serie de medidas con lámparas espectrales de baja presión (Kr, Cd). Cada espectro láser se tomó durante al menos 50 ciclos de acumulación, y se sustrajo el fondo de luz, acumulado durante el mismo número de ciclos.

● **Preparación de las disoluciones:** Se prepararon disoluciones partiendo de concentraciones de 1×10^{-2} M o 2×10^{-2} M, para asegurar una situación por encima de los umbrales estimados en el apartado 5.1. En los casos en que la penetración de la radiación excitadora era excesiva, se

aumentó la concentración, si la solubilidad del compuesto lo permitía.

A esas concentraciones y con los pK_a del estado fundamental obtenidos en el capítulo 3, predomina la especie N en la disolución. Las formas A o B se alcanzaron con la correspondiente adición de ácido o base concentrados. En algunos casos fue necesario un baño térmico de agua en una cubeta de ultrasonidos, para lograr las concentraciones deseadas. No todas las formas B, N o A resultaron igualmente solubles en DMSO o acetonitrilo y la adición de ácido o base produjo precipitación del compuesto o incremento de la solubilidad, según los casos.

Se tomaron espectros de absorción de películas de la disolución entre dos ventanas de cuarzo (debido a la alta densidad óptica de las disoluciones) para comprobar la composición cuantitativa (B:N o N:A), que no se formaban dímeros y que el baño caliente en ultrasonidos no producía efecto alguno en los espectros de absorción, respecto a los tomados en soluciones diluidas (Capítulo 3).

A concentraciones bajas, se había observado en la familia M en acetonitrilo, que los dos equilibrios existentes B-N y N-A podían tratarse separadamente. Comprobamos esto para concentraciones altas, con (1.5.26-1.5.28), de modo que en cada disolución sólo entran a lo sumo dos especies en consideración.

Todas las medidas láser se efectuaron en soluciones saturadas de aire a temperatura ambiente en cubetas de cuarzo de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de sección.

5.3 Resultados experimentales

Se seguirá la notación M_0 =concentración total del compuesto, B_0 = concentración total de base, A_0 = concentración total de ácido. Las disoluciones se probaron primero en CR1 y, en caso de no obtener emisión láser, no se empleó ninguno de los otros resonadores, menos eficientes.

Familia M: 2,2-Dióxidos de Aminopiridof(2,3-c)-1,2,6-Tiadiazinas**Resultados en DMSO**

Dado que la especie N presenta muy baja eficiencia cuántica, sólo las especies básicas B son apropiadas para presentar emisión láser. No se ha observado una transferencia protónica eficiente en el estado excitado. No se observó fotodegradación después de aproximadamente 5000 pulsos. La alta viscosidad del DMSO evita la convección térmica en la solución, que es calentada localmente por procesos no radiativos y tiene un efecto de apagamiento térmico en las moléculas. Así, la intensidad del pulso láser se atenúa en soluciones que están cercanas al umbral, pero se recuperaba al agitar la disolución.

M1: Se preparó una solución de $M_0 = 2 \times 10^{-2}$ M, asegurando así una situación por encima del umbral estimado en [WeiGue92] y en el apartado 5.1 y se excitó con $B_0 = 0$ (forma N pura), 0.03 M (mezcla B-N), 0.12 M (forma B pura). Ninguna de las soluciones presentó comportamiento láser, en CR1.

M2: Se prepararon diferentes disoluciones a distintas concentraciones M_0 y B_0 , observándose emisión láser en CR1. Los resultados se resumen en la tabla 5.3.I. En algunos casos se observaron oscilaciones de relajación, como se muestra en la figura 5.3.1. Dado que en DMSO, en fluorescencia en estado estacionario, se observó cierta tendencia a la desprotonación en el estado excitado, se intentó excitar la forma N para observar la emisión láser de B^* . Se prepararon entonces dos soluciones neutras ($M_0 = 2.2 \times 10^{-2}$ M, $M_0 = 4.2 \times 10^{-2}$ M), no observándose emisión láser usando CR1. Se ha concluido por tanto, que la constante de desprotonación k_{BN} en el estado excitado no es lo suficientemente rápida en comparación con el proceso radiativo. De hecho habíamos obtenido $k_{BN} = 0.86 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ en las medidas espectroscópicas. Las soluciones mezcla de las especies B y N, tampoco mostraron emisión, de modo que no pudo ser comparado con la emisión de la forma pura B, concluyendo nuevamente que no se efectuaba una transferencia protónica efectiva durante el proceso de amplificación.

En CR2 no se detectó emisión láser alguna.

M3: Todas las medidas se realizaron en CR1. La forma pura B se probó a $M_0 = 4 \times 10^{-2}$ M y 8×10^{-2} M, con resultados negativos. Para comprobar la posibilidad de emisión láser por la

especie B, gracias a una transferencia protónica en el excitado, se procedió de la siguiente forma: se preparó una solución conteniendo sólo la forma N con $M_0 = 4 \times 10^{-2} \text{ M}$ (por encima del umbral estimado) y se comprobó que no emitía láser en CR1. Posteriormente se llevó, con la adición de NH_4OH , a una proporción 1:1 de B:N, con resultados igualmente negativos.

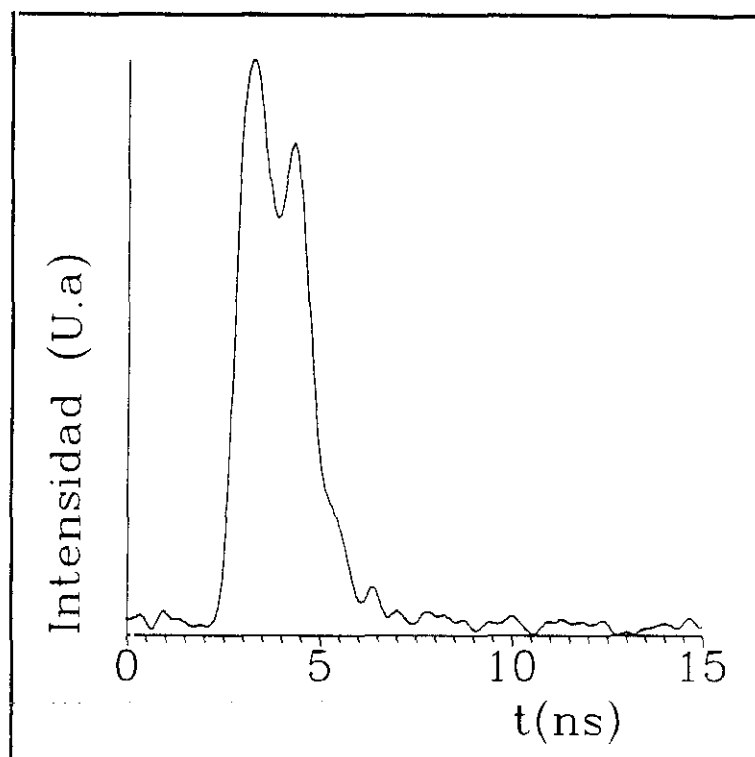


Figura 5.3.1 Evolución temporal del pulso láser de M2 (Forma B) en DMSO. Resonador CR1.
 $M_0 = 4 \times 10^{-2} \text{ M}$, $B_0 = 1.2 \text{ M}$ ($[\text{H}^+]_0 = 0$).

Resultados en acetonitrilo

En las estimaciones de umbrales para especies aisladas, se encontró que todas las especies B, N y A tenían umbrales en energía lo suficientemente bajos como para poder observar fácilmente emisión. Debido a problemas de solubilidad, no se pudieron probar todas las formas.

No se observó degradación alguna, tras ~ 5000 pulsos.

M1: La forma N en condiciones de saturación ($M_0 < 2 \times 10^{-2} \text{ M}$), no presenta emisión láser en CR1. La adición de NH_4OH hace precipitar la especie B, siendo imposible alcanzar la concentración $1.3 \times 10^{-2} \text{ M}$, estimada en 5.1. La adición de HClO_4 favorece la solubilidad, aparte

de llevar a la forma A, la cual presentó emisión láser en CR1, CR2 y también pudo ser probada en un rango espectral muy amplio (110 nm, Figura 5.3.2). Presentó una alta eficiencia en los tres resonadores. El resumen de los resultados se presenta en la tabla 5.3.I. En el registro temporal de los pulsos, se observaron oscilaciones de relajación, como se aprecia en la figura 5.3.3.

Para estas disoluciones que contenían la especie A, se llevaron a cabo estudios específicos de la fotoestabilidad. Con objeto de comprobar la importancia del triplete, se burbujeó la solución con N_2 puro, durante media hora, obteniéndose la mitad de eficiencia que en disolución saturada de aire. La eficiencia subió progresivamente al entrar O_2 en la disolución. Este comportamiento puede ser debido a *quenching* del triplete por el O_2 . En otros compuestos de esta familia, ya ha sido observado este tipo de comportamiento, en Metanol [CaMa90], detectándose una fotolización a través del triplete. En nuestro caso no hubo ninguna prueba espectral de fotólisis.

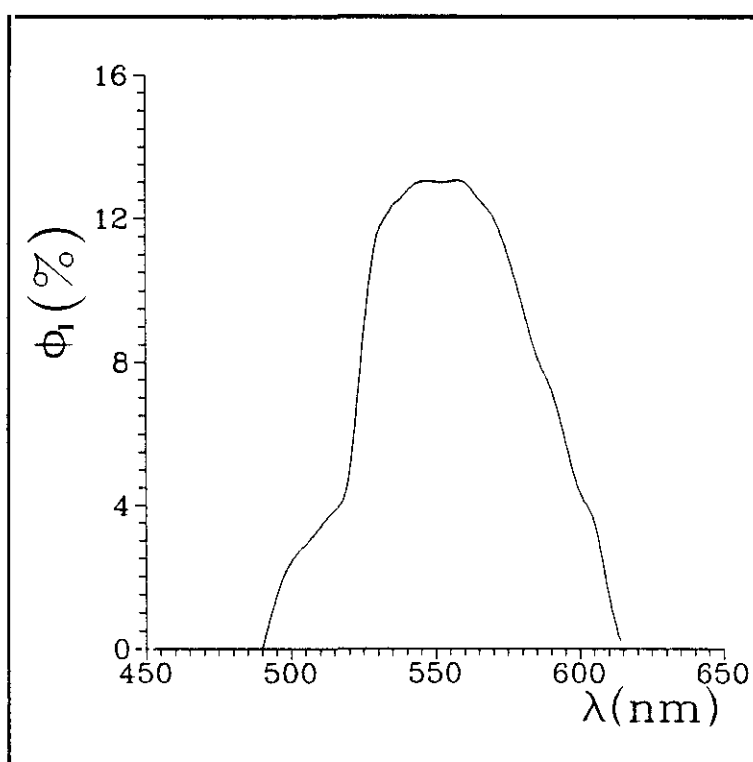


Figura 5.3.2 Rango de sintonización de M1 (forma A) en acetonitrilo.

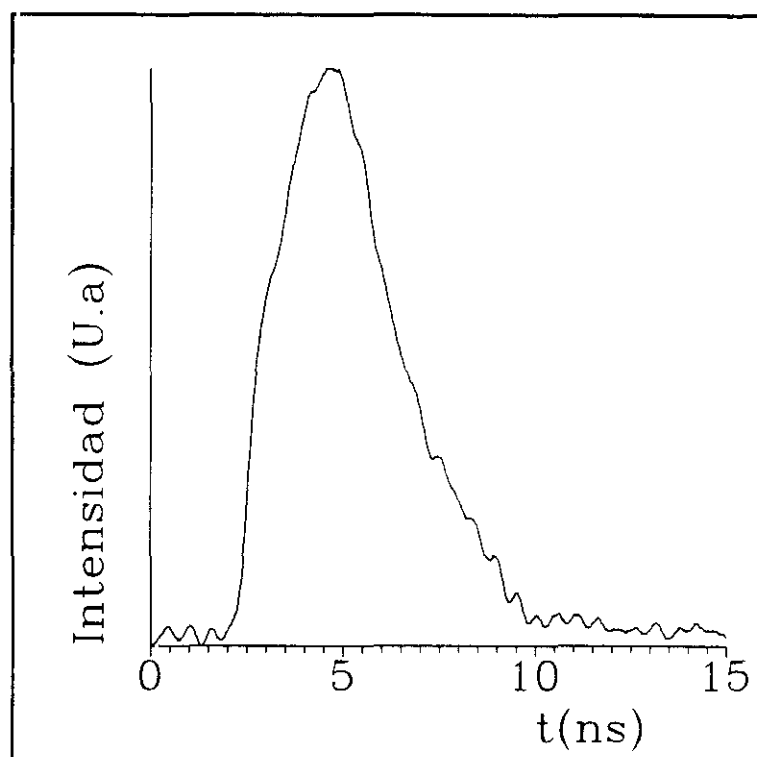


Figura 5.3.3 Evolución temporal del pulso láser de M1 (forma A) en acetonitrilo. Resonador CR1.
 $M_0=2 \times 10^{-2}$ M, $A_0=2$ M.

M2: Al igual que para M1, la especie N no presenta emisión láser en condiciones de saturación ($M_0 < 2 \times 10^{-2}$ M) en CR1. La adición de HClO_4 reduce aún más la solubilidad. Sólo la forma B alcanza concentraciones suficientemente altas para presentar emisión láser. Estos resultados se presentan en la tabla 5.3.I.

En CR2 no se obtuvo emisión láser.

M3: La especie N, en condiciones de saturación (2×10^{-2} M $< M_0 < 3 \times 10^{-2}$ M) en CR1, no presenta emisión láser. La adición de NH_4OH produce precipitación del compuesto. La de ácido fue hecha cuidadosamente hasta $A_0=0.86$ M, concentración a partir de la cual la forma A empezó a precipitar, antes de observar emisión láser.

Compuesto Solvente, Especie	Resonador Concentración (M)	Eficiencia ϕ_l (%)	$\Delta\tau^1$ (ns)	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
M2 (DMSO) Especie B	CR1, $M_0=2\times 10^{-2}$, $B_0=0.14$	—	0.9	525	4.5
	CR1, $M_0=3.1\times 10^{-2}$, $B_0=0.14$	—	1.0	"	"
	CR1, $M_0=4.1\times 10^{-2}$, $B_0=0.14$	—	0.8	"	"
	CR1, $M_0=4\times 10^{-2}$, $B_0=1.2$	—	2.0*	"	"
M1 (acetonitrilo) Especie A	CR1, $M_0=2\times 10^{-2}$, $A_0=2.0$	13	3.7	535	7
	CR1, $M_0=2\times 10^{-2}$, $A_0=2.8$	17.5	4.3*	"	10
	CR2, $M_0=1.6\times 10^{-2}$, $A_0=2.5$	13	2.8*	538	11
	red, " , "	12 a 535 nm	6.0*	495-604 ⁺	
M2 (acetonitrilo) Especie B	RC1, $M_0=2.1\times 10^{-2}$, $B_0=2.1$	—	1.1	518	6

Tabla 5.3.I Resultados de la emisión láser para la Familia M.

* Con oscilaciones de relajación. — No medible. + Rango de sintonización.

Familia N: 2,2-Dióxidos de Pirazino[2,3-c]-1,2,6-Tiadiazinas**Resultados en DMSO**

En medidas espectroscópicas sólo se había detectado una especie en todo el rango de $[H^+]_0$ estudiado, y las energías umbral estimadas son bajas. No se observó degradación en aproximadamente 5000 pulsos.

N1: Se preparó una disolución 1.2×10^{-2} M en DMSO, que fue diluyéndose progresivamente, y que en CR1 dio los resultados presentados en la tabla 5.3.II. En los casos señalados, se obtuvieron oscilaciones de relajación, que pueden verse en la figura 5.3.4. Espectralmente (Tabla 5.3.II) se observa el corrimiento al azul típico, con la dilución. En las soluciones más diluidas (0.53×10^{-2} M) y cuando había defectos de alineación por imperfecciones

¹ $\Delta\tau$: anchura temporal a media altura.

de la cubeta, se observaba una extinción gradual del pulso láser, el cual se recuperaba agitando la muestra. En CR2 no se observó emisión láser.

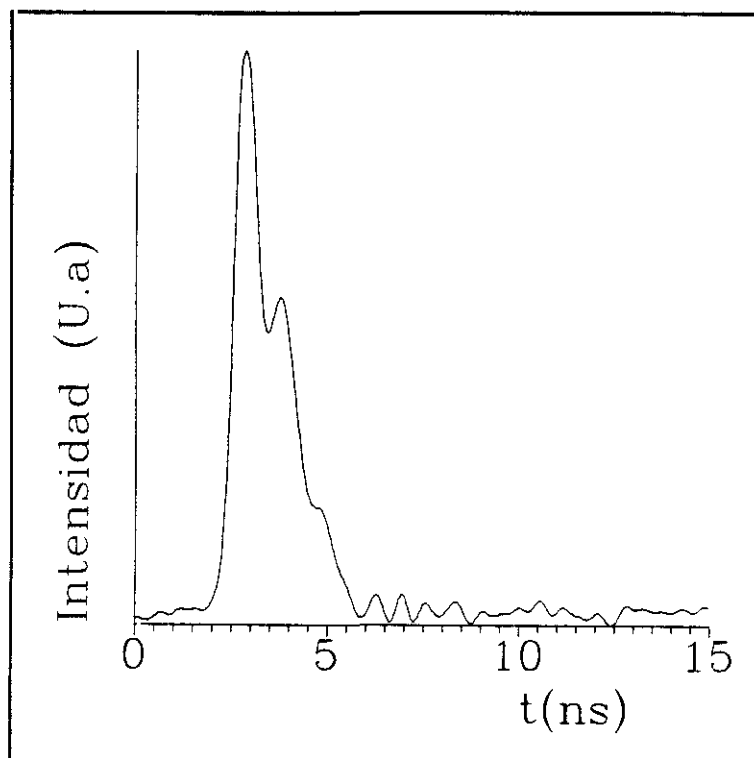


Figura 5.3.4 Evolución temporal de N1 (especie N) en DMSO. Resonador CR1. $M_0 = 1.2 \times 10^{-2}$ M.

N2: Presenta un mínimo de absorción a $\lambda = 337$ nm, y debido a la solubilidad limitada que presenta este compuesto en DMSO, el láser de N_2 no es apropiado para la excitación.

Resultados en acetonitrilo

Espectroscópicamente se había visto la existencia de dos especies, N y A. Los umbrales de energía estimados son bajos. A concentraciones de 10^{-2} M y para los pK_a correspondientes a esta moléculas, sólo se encuentra la especie N en disolución. La adición de $HClO_4$ concentrado lleva a la forma A. Durante aproximadamente 5000 pulsos no se observó degradación.

N1: La especie N se preparó a una concentración de 1.1×10^{-2} M y fue diluyéndose gradualmente. Para las tres concentraciones indicadas en la tabla 5.3.II se obtuvo emisión láser en CR1. En los casos indicados se observaron oscilaciones de relajación. No se observó un

desplazamiento claro al azul con la dilución, lo cual indica poco solapamiento entre bandas de absorción y emisión. En CR2 sólo se observó ASE, a las concentraciones indicadas anteriormente.

La especie A se preparó a una concentración $M_0 = 1.1 \times 10^{-2}$ M, $A_0 = 1.12$ M HClO_4 . Se observó emisión láser en CR1, cuyas características se indican en la tabla 5.3.II. No se observó emisión láser en CR2.

N2: La forma N no alcanza concentración suficiente y en saturación $M_0 < 1.3 \times 10^{-2}$ M, la radiación excitadora no se absorbe suficientemente.

La adición de ácido favorece la solubilidad. La forma A preparada a una concentración $M_0 = 1 \times 10^{-2}$ M, $A_0 = 1.3$ M HClO_4 presentó emisión en ambos resonadores CR1 y CR2. El resumen de los resultados se encuentra en la tabla 5.3.II.

Compuesto Solvente, Especie	Resonador Concentración (M)	Eficiencia ϕ_l (%)	$\Delta\tau$ (ns)	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)
N1 (DMSO)	CR1, $M_0 = 1.2 \times 10^{-2}$	6	1.9*	414	6
	CR1, $M_0 = 0.8 \times 10^{-2}$	6	0.8*	412	6
	CR1, $M_0 = 0.53 \times 10^{-2}$	2	1.0	411	7
N1 (acetonitrilo) Especie N	CR1, $M_0 = 1.1 \times 10^{-2}$	8	2.6*	410	6
	CR1, $M_0 = 0.7 \times 10^{-2}$	7	0.7*	410	6
	CR1, $M_0 = 0.5 \times 10^{-2}$	7	0.7*	410	6
N1 (acetonitrilo) Especie A	CR1, $M_0 = 1.1 \times 10^{-2}$, $A_0 = 1.12$	3	1.2*	408	6
N2 (acetonitrilo) Especie A	CR1, $M_0 = 1 \times 10^{-2}$, $A_0 = 1.3$	14	3.*	463	8
	CR2, " , "	2	1.8	460	8

Tabla 5.3.II Resultados de la emisión láser para la Familia N.

* Con oscilaciones de relajación.

Como observaciones generales sobre la emisión láser de estos compuestos, recordemos que habíamos visto en las medidas espectroscópicas la importancia de incluir sustituyentes en el compuesto no sustituido de la familia M, para aumentar la eficiencia cuántica. Las medidas láser corroboran esta importancia. El compuesto padre M3 no emitió láser en ningún solvente, mientras que sí lo hacen sus derivados M1 y M2. Algunos autores [MaGa83], [ParMcMo91] han visto que, en general, la introducción de sustituyentes donadores de electrones (OCH_3 , NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Ph, Me) en moléculas de compuestos heteroaromáticos aumenta la sección eficaz de emisión σ_e , al aumentar el carácter donador del sustituyente.

El uso de solventes polares apróticos potencia un mayor corrimiento de Stokes y por tanto una mayor eficiencia de la emisión amplificada [KoKu85]. Tanto el DMSO como el acetonitrilo, poseen una alta permitividad ϵ (48.9 a 20° y 36.2 a 25° respectivamente [ChaTre63]), por tanto serían, en principio, de los solventes más apropiados para observar el efecto láser. Las eficiencias del proceso de emisión láser han sido relativamente bajas, excepto para M1 en acetonitrilo, que presenta la mitad de eficiencia que el compuesto comercial Cumarina-500. La presencia de oscilaciones de relajación revela situaciones relativamente holgadas de emisión láser, pero no se ha encontrado ningún caso en que siguiera al pulso de excitación, con lo que nos encontramos en la zona de mayor pendiente de la gráfica de la densidad de energía \mathcal{E} frente a la energía de bombeo E_b (Figura 4.2.6).

Respecto al comportamiento espectral, cabe destacar el amplio rango de sintonización obtenido para el compuesto M1 en acetonitrilo.

Por regla general podemos decir que las características espectroscópicas de casi todas las especies han resultado bastante propicias para actuar como láseres de colorante, según indican las estimaciones de umbrales. Por los resultados obtenidos, la mayor limitación que ofrecen estos compuestos para presentar emisión láser, en sistemas de bombeo transversal y pulsado, es la baja solubilidad de algunas de las especies. Algunas formas (forma B de M1 en DMSO y forma N de N2 en DMSO) eran bastante solubles en dichos solventes, pero la baja absorción a la longitud de onda de bombeo han impedido que se absorbiera suficientemente la radiación excitadora.

5.4 Simulación del efecto láser a partir de datos espectroscópicos

Con los datos obtenidos en el capítulo 3 y el modelo desarrollado en el capítulo 4, se ha intentado reproducir los resultados experimentales del apartado 5.3. La correcta modelización de nuestra situación experimental exige algunas modificaciones respecto al modelo del capítulo 4.

Las secciones eficaces de absorción y emisión fueron halladas a partir de los espectros de absorción y fluorescencia según (1.2.6) y (1.2.12), respectivamente. Los valores de tiempos de vida, pK_a , pK_a^* eficiencias cuánticas y constantes cinéticas en el estado excitado corresponden a los señalados en las tablas 3.1.I-3.1.II y 3.2.I-3.2.II. Al igual que supusimos en el capítulo 4, el estado fundamental se consideró en equilibrio durante todo el proceso. Dicho estado se simuló mediante constantes cinéticas muy rápidas frente a los procesos radiativos ($k_{BN} \text{ o } k_{NA} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $k_{NB} \text{ o } k_{AN} = (k_{BN} \text{ o } k_{NA}) \times 10^{pK_a}$).

La concentración total de moléculas $[M]_0$ y protones $[H^+]_0$ utilizadas, fueron las de las medidas experimentales. Al haber utilizado ácidos y bases muy fuertes, hemos considerado que la concentración inicial de protones ($[H^+]_0 = [H^+](x,0)$) es la de ácido y, en el caso de trabajar con la forma límite básica, los protones se suponen ligados a la base fuerte utilizada y por tanto $[H^+]_0 = [H^+](x,t) = 0$.

[Ka50] señala que en heterociclos de nitrógeno la transición S_1-T_1 es muy probable, con lo que el esquema de niveles propuesto en el modelo se ajusta a nuestra situación experimental en ese aspecto.

La simulación se realizó para situaciones experimentales en las que se empleó la cavidad resonante CR1 de 3 cm de longitud y reflectividades $R_1 \sim 0.95$, $R_2 \sim 0.20$, y se emplearon las reflectividades medidas $R_1(\nu)$, $R_2(\nu)$. La longitud del medio activo era de 1 cm y se supuso centrado en el resonador. El pulso de excitación utilizado es el de la figura 5.2.2 que corresponde a un registro típico del láser de N_2 utilizado, registrado según describimos en el apartado 5.2.

En los resonadores reales hay muchos mecanismos de pérdidas que no se consideraron en el capítulo 4. Las pérdidas por difracción, desalineamiento, esparcimiento, reflexiones en las paredes de la cubeta... pueden ser significativas e influyen en gran medida en la eficiencia y en

la evolución temporal. El apéndice B contiene un modelo sencillo que permite ver cómo las pérdidas influyen en la evolución temporal del pulso láser. La inclusión de dichas pérdidas en nuestro modelo se hizo a través de un parámetro de pérdidas α que incorporamos al factor de ganancia γ , de forma que ahora (4.3.10) se transforma en:

$$\gamma(x, t, \nu) = \sigma_{eN}(\nu)N_{1N}(x, t) - \sigma_{aN}(\nu)N_{0N}(x, t) + \sigma_{eB}(\nu)N_{1B}(x, t) - \sigma_{aB}(\nu)N_{0B}(x, t) - \alpha \quad (5.4.1)$$

El efecto de este parámetro es doble. Por un lado afecta a la energía total de salida y por tanto a la eficiencia de salida, y por otro influye en la aparición de las oscilaciones de relajación. La potencia de excitación influye igualmente en las oscilaciones de relajación. Como la anchura temporal $\Delta\tau$ del láser de bombeo es fija, se modificó la potencia de excitación variando la energía de bombeo. De modo que con diferentes valores α y la potencia de excitación se intentó reproducir la eficiencia en energía y la evolución temporal del pulso láser de colorante, medidas experimentalmente. La relación que hay entre el factor de pérdidas α , la potencia de bombeo y la aparición de oscilaciones de relajación se describe en el apéndice B.

Se analizó en primer lugar el caso simple del compuesto N1 en DMSO. Este compuesto no experimentaba ningún proceso ácido-base en dicho solvente. Los datos de la emisión láser observada para $M_0 = 1.2 \times 10^{-2}$ M se encuentran en la figura 5.3.4, con picos separados ~ 0.8 ns. De dicho comportamiento temporal se dedujeron los valores del amortiguamiento γ y de la frecuencia de la oscilación de relajación ω y se obtuvo el tiempo de vida en la cavidad t_c y el parámetro de pérdidas α del resonador (ver Apéndice B), que resultó $\alpha = 1.9 \text{ cm}^{-1}$. Se calculó entonces el valor medio del bombeo en el colorante con la ecuación (30) del apéndice B. Con esos parámetros de partida se obtuvo la simulación del pulso láser, suponiendo que el spot de bombeo se focalizaba en un área de $1 \times 0.02 \text{ cm}^2$. Fue aún necesario variar la densidad superficial de energía de bombeo \mathcal{E}_0 para reproducir el resultado experimental con $\alpha = 1.9 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{E}_0 = 7 \times 10^{-4} \text{ J cm}^2$, según se aprecia en la figura 5.4.1a, que puede compararse con la figura 5.3.4.

Sin embargo, hace falta tener en cuenta la deformación que sufre la señal dada por la fotocélula al ser transmitida por un cable coaxial de cierta longitud y ser afectada por el tiempo de subida del registrador de transitorios. Todo el sistema de detección puede ser sustituido por un circuito RC como el descrito en el apéndice C. Para una resistencia R de 50Ω y una capacidad

de 12 pF (constante de tiempo asociada 0.6 ns), se logra reproducir con mayor fidelidad el resultado experimental, como puede observarse en la figura 5.4.1b. A la hora de comparar los comportamientos temporales experimentales y simulados, debemos tener en cuenta además, que la simulación predice la evolución temporal para cada frecuencia y dicha evolución varía de unas frecuencias a otras, mientras que la señal experimental proporciona un registro temporal promediado sobre todas las frecuencias.

La energía de salida fue calculada con la densidad de energía de salida, proporcionada por la simulación ($\mathcal{E} = \sum_{\nu} h\nu \delta\nu (1 - R_2(\nu)) \int I_{\nu}^+(L, t, \nu) dt$) y con un área del spot del láser de colorante estimada en función de la penetración d , que para una concentración M_0 de moléculas viene dada por $d = 1/(\epsilon M_0)$. Suponiendo una focalización del haz del láser de bombeo sobre el medio de colorante en un área $1 \times 0.02 \text{ cm}^2$, la energía de bombeo E_b se puede estimar como $E_b = \mathcal{E}_b \times 0.02 \text{ J}$. Por tanto, la eficiencia estimada ϕ_1^{est} , según se comentó en el apartado 4.2, la obtenemos como $\phi_1^{\text{est}} = (\pi(d/2)^2 \mathcal{E}) / (4 E_b)$. Para este caso de N1 en DMSO, a la concentración señalada, se obtuvo $\phi_1^{\text{est}} = 6\%$, muy semejante al resultado experimental (Tabla 5.3.II).

Diluyendo la disolución a $M_0 = 0.53 \times 10^{-2} \text{ M}$, se obtuvo un pulso simple de 1 ns de duración (Tabla 5.3.II), resultado que reprodujimos igualmente con $\alpha = 1.9 \text{ cm}^{-1}$, $\mathcal{E}_b = 7 \times 10^{-4} \text{ J cm}^{-2}$. ϕ_1^{est} resultó de un 1.2%, mientras que experimentalmente se obtuvo 2%.

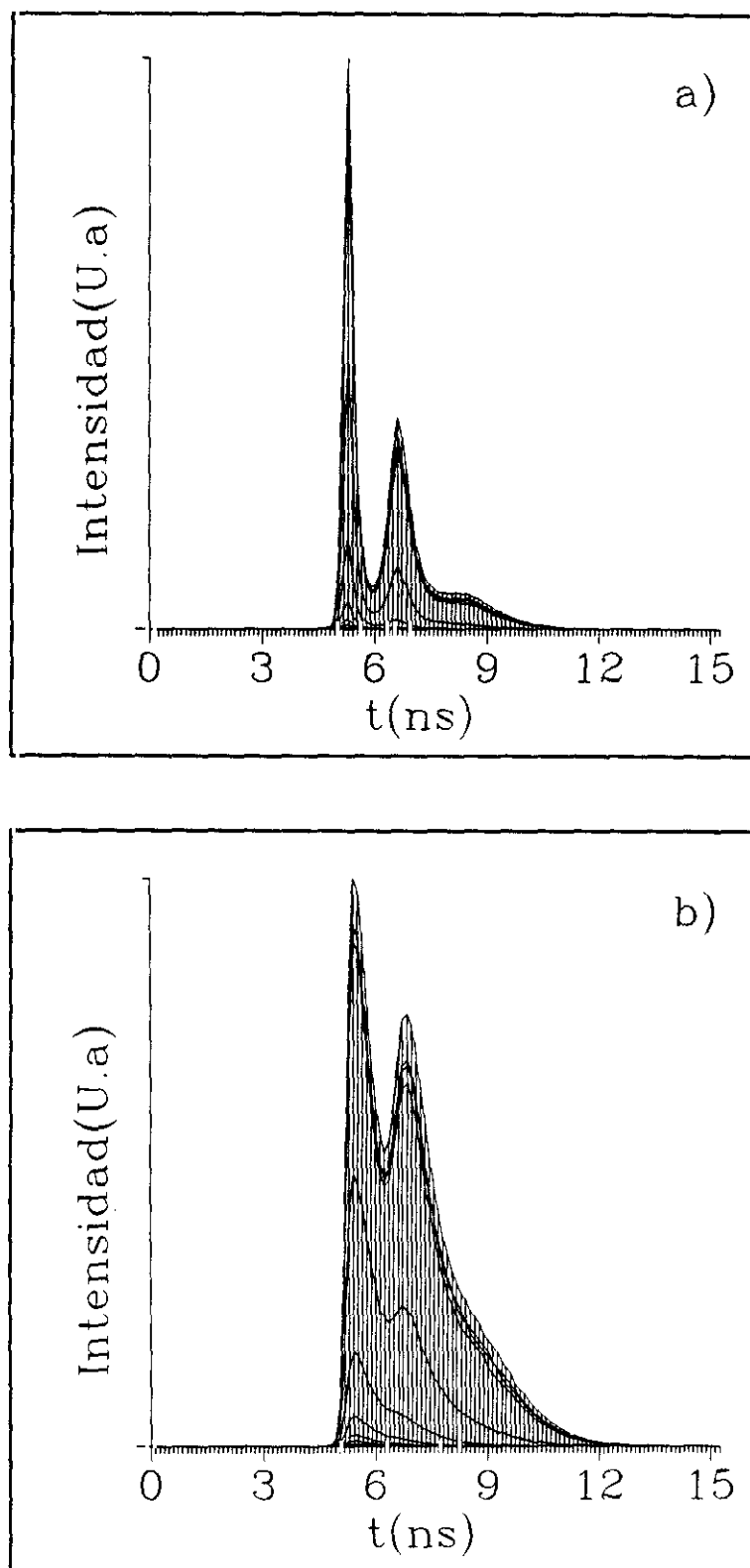


Figura 5.4.1a y b Evolución temporal simulada de N1 (forma B) en DMSO. $M_0 = 1.2 \times 10^{-2}$ M.
Demás datos: ver texto.

a) Sin corregir, b) Corregida al tiempo de subida del registrador. $C = 12$ pF, $R = 50 \Omega$.

Una vez caracterizadas las pérdidas α del resonador CR1, pasamos a comprobar que ese tipo y magnitud de pérdidas justifica también casos más complejos, como es el de M2 (especie B) en DMSO. Este compuesto presentó emisión con oscilaciones de relajación para $M_0=4 \times 10^{-2}$ M, $B_0=1.2$ M, con picos separados ~ 1 ns, con lo que $\omega=2\pi \times 10^9$ s $^{-1}$, y eficiencia $\phi_1 < 0.5\%$. Para $\alpha=3$ cm $^{-1}$, $\mathcal{E}_0=3.5 \times 10^{-5}$ J cm $^{-2}$ y constantes en el estado excitado $k_{BN}=0.86 \times 10^9$ s $^{-1}$, $k_{NB}=4.4 \times 10^8$ s $^{-1}$ mol $^{-1}$ l (Tabla 3.1.II), se obtuvo el comportamiento temporal que muestra la figura 5.4.2, una vez aplicada la corrección debida al tiempo de subida del sistema de detección. Este resultado puede compararse con el de la figura 5.3.1. La eficiencia en energía del proceso fue $\phi_1=0.16\%$, que no sería medible con la termopila utilizada, en buen acuerdo con el resultado experimental.

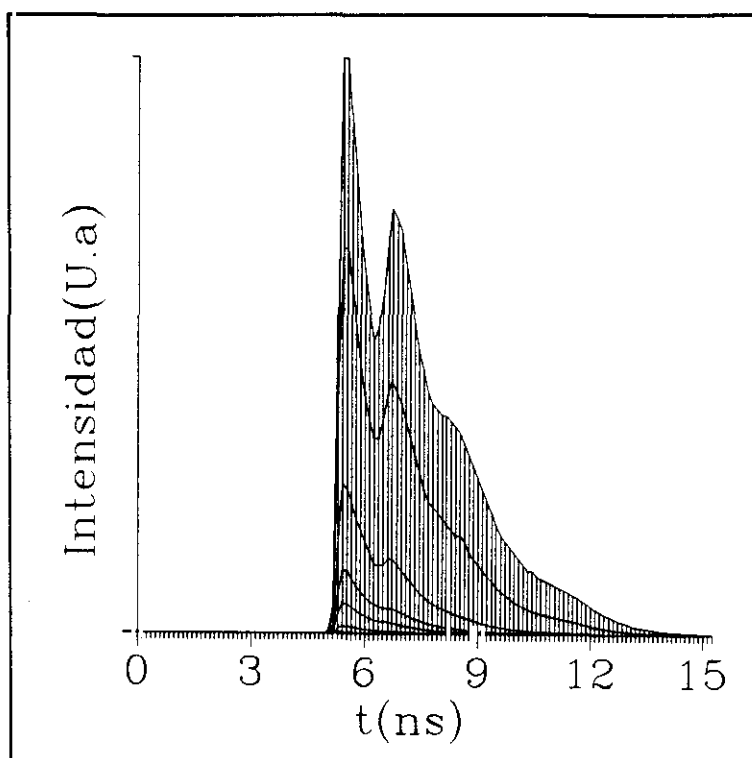
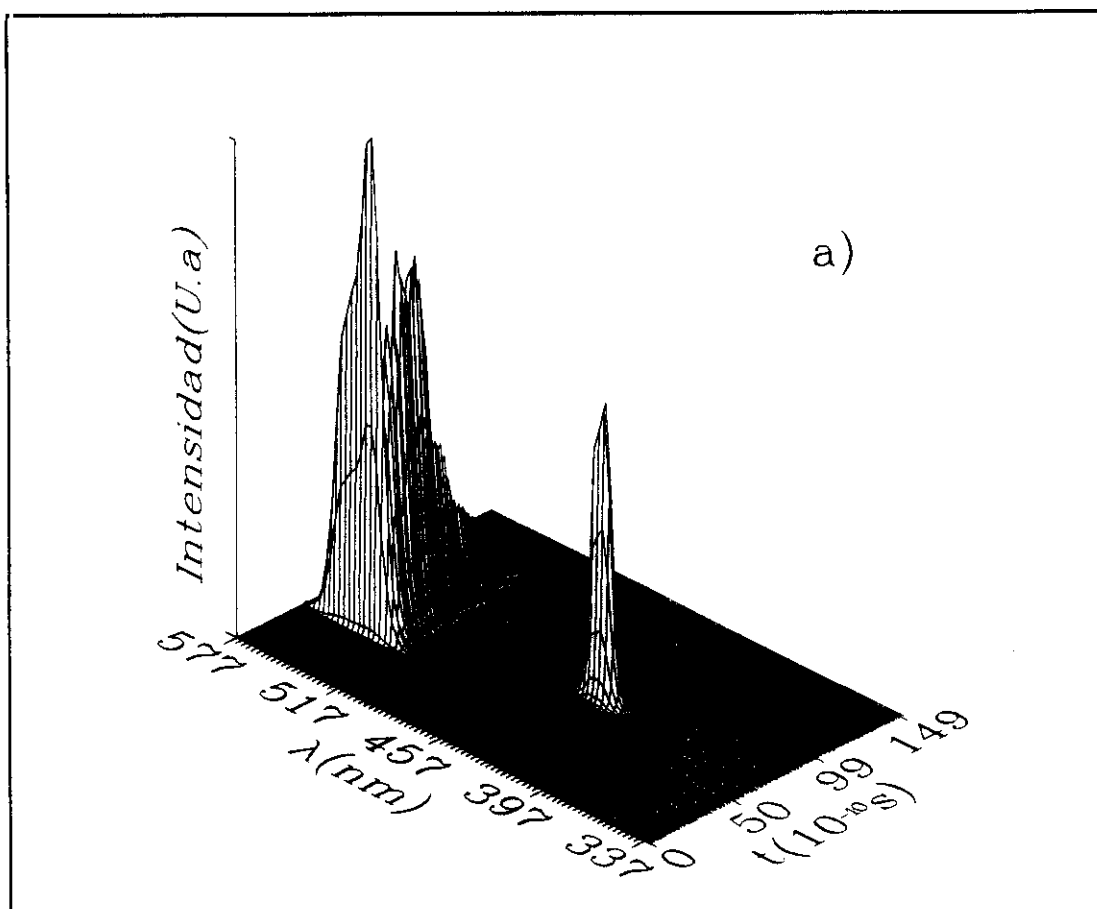


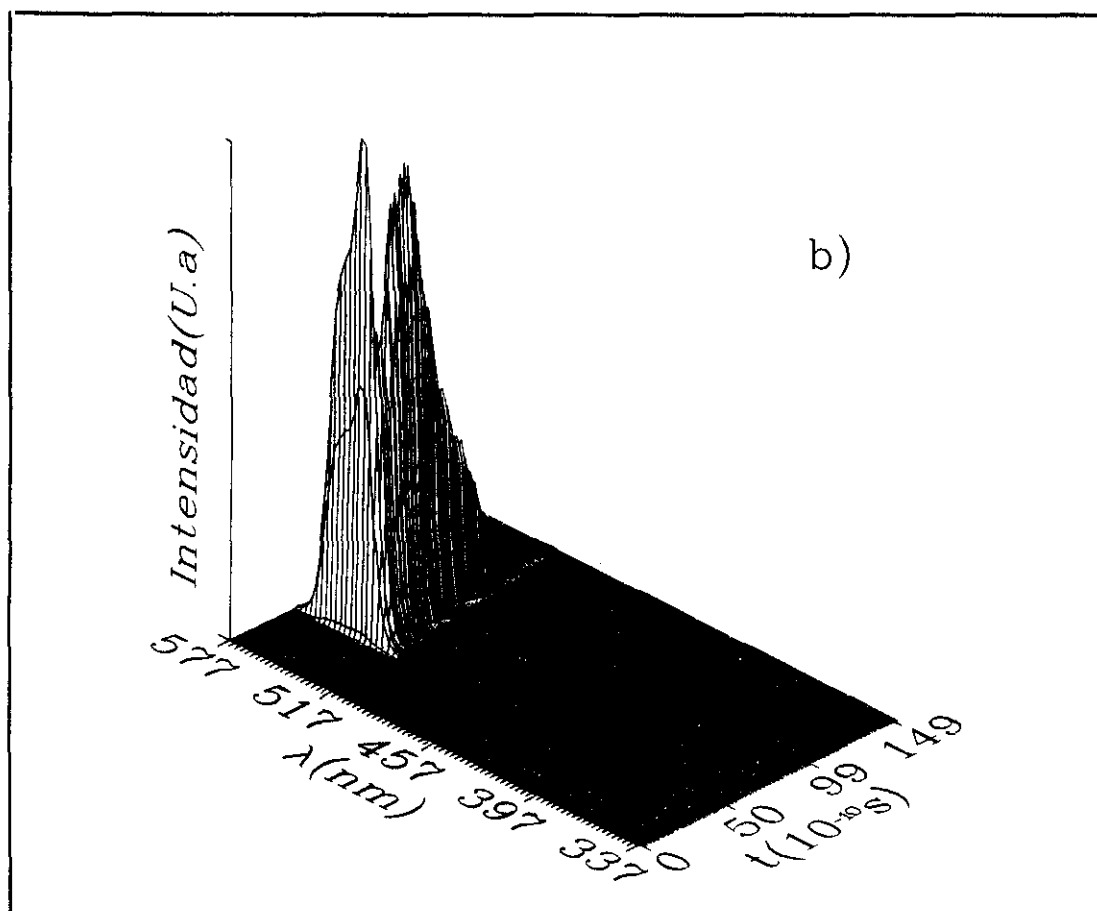
Figura 5.4.2 Evolución temporal simulada de M2 (forma B) en DMSO. $M_0=4 \times 10^{-2}$ M, $B_0=1.2$ M.
Demás datos: ver texto.
Corregida al tiempo de subida del registrador. $C=12$ pF, $R=50 \Omega$.

Otro aspecto que se quiso comprobar es si, con esta simulación del efecto láser, es posible determinar mejor las constantes cinéticas que con los datos espectroscópicos. Recordemos que en el caso de la Familia M sólo se pudieron dar cotas para las constantes cinéticas. Para la

comprobación se eligió el caso de M1 en acetonitrilo, equilibrio ($N + H^+ \rightleftharpoons A$), por ser un caso en el que la especie ácida emite más hacia el rojo que la neutra. En el caso de solapamiento entre bandas se vio que esta era la situación en que podía observarse emisión láser simultánea de las dos especies. El no haber observado emisión láser más que de una de las especies será el criterio para afinar los valores de las constantes cinéticas en el estado excitado.

Para M1 en acetonitrilo a $M_0 = 2 \times 10^{-2}$ M, $A_0 = 2$ M, se obtuvo el comportamiento temporal de la figura 5.3.3a y según la tabla 5.3.I, la emisión era a 535 nm y por tanto correspondiente a la especie A. En el ajuste a las series de fluorescencia habíamos obtenido $k_{NA} = 0.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ y las cotas para k_{AN} $10^{-1} k_{NA} < k_{AN} < 10 k_{NA}$. La fluorescencia de la especie N se veía afectada por una constante de apagamiento $k_Q = 6 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ l. La cantidad añadida de agua para esa concentración de ácido supuso una concentración de agua de $[H_2O] = 0.003$ M. Para la cota inferior $k_{AN} = 0.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ l, la simulación predice emisión láser de las dos especies, según se muestra en la figura 5.4.3a, mientras que para $k_{AN} = 0.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ l, se observa emisión láser de una sola especie (Figura 5.4.3b). Este caso se ajustó con los datos $\mathcal{E}_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ J cm}^{-2}$, $\alpha = 1.9 \text{ cm}^{-1}$, obteniéndose una eficiencia del $\phi_1 = 2.4\%$, inferior al 13% obtenido experimentalmente. El perfil temporal, después de ser deformado en el circuito RC, se encuentra en la figura 5.4.3c, que puede compararse con la 5.3.3a. Vemos pues, que el proceso de emisión láser, nos puede proporcionar información más exacta sobre las constantes cinéticas que la obtenida en espectroscopía.





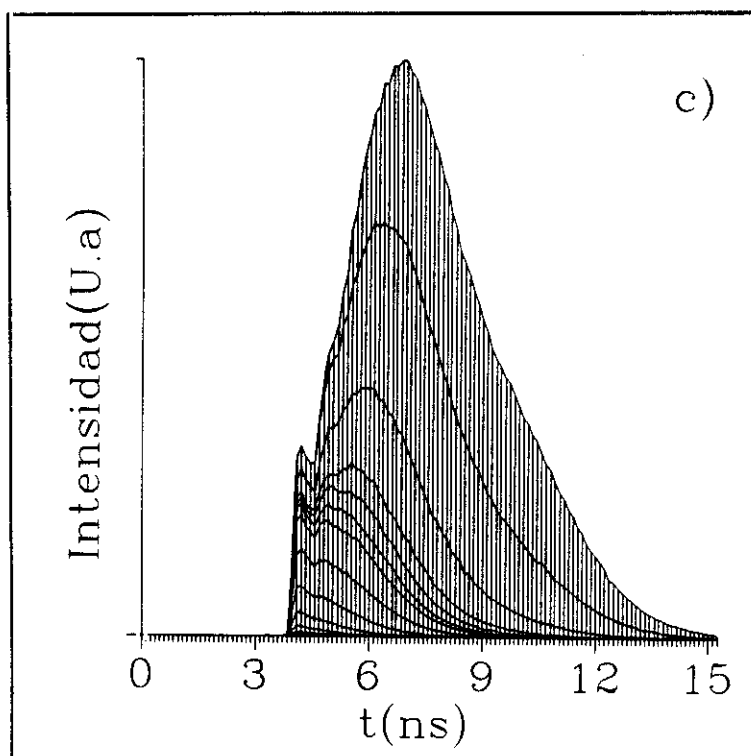


Figura 5.4.3a-c Evolución temporal simulada de M1 en acetonitrilo.

a) $k_{NA}=0.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $k_{AN}=0.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

b) $k_{NA}=0.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $k_{AN}=0.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$.

c) Corregida al tiempo de subida del registrador. $C=12 \text{ pF}$, $R=50 \Omega$.

$M_0=2 \times 10^{-2} \text{ M}$, $A_0=2 \text{ M}$; Demás datos: ver texto.

En todos los casos simulados se predice un desplazamiento al rojo del máximo de la emisión láser respecto a la fluorescencia. El desplazamiento es de unos 6 nm. Sin embargo la emisión láser medida experimentalmente en CR1 está situada al azul, respecto a nuestra predicción, e incluso, a veces, al azul del máximo de fluorescencia. Se ha comprobado experimentalmente que esto era un efecto del resonador (probablemente debido a la dependencia de la reflectividad con ν), registrando con el OMA tanto la luz láser como la fluorescencia producida por la misma muestra en el resonador CR1. La emisión láser presentaba un desplazamiento al azul respecto a la fluorescencia, que no estaba presente en CR2. Las anchuras de los espectros láser proporcionadas por la simulación numérica resultaron de unos 8 nm, mientras que las medidas experimentales fueron de 4.5 a 7 nm, según los casos.

Consideramos finalmente, que la reproducción de los datos experimentales de emisión láser, en cuanto a comportamiento espectro-temporal y eficiencia en energía, ha sido lo bastante

buena como para aceptar que el modelo numérico propuesto describe la emisión láser de los compuestos en estudio bajo bombeo transversal pulsado por láser de N_2 en un resonador Fabry-Perot.

Discusiones

El estudio de algunos derivados de 2,2-Dióxidos de Pirazino[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazinas (Familia M) y 2,2-Dióxidos de Pirido[2,3-*c*]-1,2,6-Tiadiazinas (Familia N), ha estado motivado, básicamente, por dos aspectos. La búsqueda de nuevos colorantes estables y eficientes, pese a ser ya muchos los existentes, sigue siendo, aún hoy, tema de continua investigación. Estos compuestos presentaban ciertas características espectrales que los hacía candidatos a ser láseres de colorante. Presentaban buena absorción en la zona de 300 nm, siendo aptos entonces para ser bombeados con láseres de N₂ o excímeros, que comúnmente se utilizan como fuente excitadora en estos medios. Por otro lado la emisión de fluorescencia era intensa.

El segundo aspecto que motivó este estudio fue que dichos compuestos exhibían comportamiento ácido-base. Este tipo de procesos es interesante por la posibilidad de que exista durante el proceso de emisión, una transferencia protónica total en el estado excitado. Esta transferencia se efectúa si los valores de las constantes cinéticas en el estado excitado producen un fuerte desplazamiento de la composición molecular del estado excitado, respecto a la del fundamental. Esto puede dar lugar a altas inversiones de población y por tanto a láseres muy eficientes. La reacción ácido-base era del tipo $N + H^+ \rightleftharpoons NH^+$, proceso que ya había resultado anteriormente efectivo para producir láseres de transferencia de protones.

Se eligieron derivados con sustituyentes donadores de electrones con objeto de aumentar la eficiencia cuántica de emisión y se caracterizaron espectroscópicamente las especies químicas presentes en la disolución de los compuestos, en DMSO y acetonitrilo, solventes polares donde los compuestos presentaban una solubilidad relativamente buena. Se observó cómo las diferentes especies absorbían y emitían en zonas espectrales separadas, especialmente las de la familia M,

y que algunas especies presentaban eficiencias cuánticas relativamente altas. En estos resultados se vio la importancia de haber introducido radicales Metilo en la familia M, que aumentaba la eficiencia cuántica de los derivados, respecto al compuesto no sustituido. El solvente presentó también influencia en la eficiencia cuántica de algunas especies, especialmente en el caso de la especie neutra N de la familia M.

Los procesos que relacionaban las distintas especies se caracterizaron por sus constantes de equilibrio pK_a en el estado fundamental y por sus pK_a^* (en la familia N) o por sus constantes cinéticas (en la familia M) en el estado excitado, según la existencia o no de equilibrio en este estado S_1 .

Las características espectroscópicas de muchas de las especies resultaron las adecuadas para que actuaran como láseres de colorante. Sin embargo, el estudio de los procesos ácido-base no mostró la existencia de una transferencia protónica efectiva en el estado excitado como para que pudieran ser útiles como láseres de transferencia de protones. En la familia M encontramos una situación de no equilibrio ácido-base en el estado excitado, por ser sus constantes cinéticas del orden de las radiativas y, por tanto, el proceso de transferencia del protón se produce mientras la radiación es amplificada y no antes. Para la familia N encontramos una situación de equilibrio en el estado excitado, pero de pK_a^* análogo al pK_a del estado fundamental. No se podía esperar por tanto ningún régimen de funcionamiento basado en un fuerte desplazamiento en el estado excitado del equilibrio del estado fundamental, debido a una gran diferencia de pK , que favoreciera la formación en el estado excitado de una especie ausente en el fundamental. No obstante estas características aún podrían presentar ventajas respecto a tener especies aisladas, como es por ejemplo la emisión láser simultánea de las dos especies involucradas en el proceso ácido-base.

Con objeto de caracterizar este tipo de sistemas con doble emisión láser, se desarrolló un modelo numérico de simulación del efecto láser en soluciones que contienen dos especies relacionadas entre sí por procesos ácido-base, en el estado fundamental y en el excitado. El modelo se hizo para bombeo transversal por láser pulsado, en el marco de las ecuaciones de balance, considerando la dependencia espacial de las poblaciones y de la densidad de radiación en un resonador Fabry-Perot y se estudió la evolución espectro-temporal de la emisión de los colorantes.

Para observar claramente la influencia de la cinética molecular en la emisión láser, se trató el caso de dos especies, básica y neutra, idénticas espectroscópicamente, salvo zona de absorción y emisión, relacionadas entre sí por un proceso ácido-base en el estado fundamental, caracterizado por la constante de equilibrio pK_a , y otro en el estado excitado, caracterizado por las constantes cinéticas k_{BN} y k_{NB} . Valores de $-\log(k_{BN}/k_{NB})$ cercanos al pK_a del fundamental, dieron una casuística lo suficientemente variada como para justificar el haber considerado este tipo de procesos y no únicamente los de transferencia protónica total.

Se estudiaron casos en los que la emisión de una especie solapara o no con la absorción de la otra especie, en situaciones de equilibrio y no equilibrio en el estado excitado. Los aspectos que se analizaron fueron, esencialmente, la influencia de la concentración de protones, es decir la composición del estado fundamental, y de la energía de bombeo en la aparición de emisión láser en una o en las dos especies involucradas en el proceso ácido-base.

A energías de bombeo intensas, la variación de la concentración inicial de protones en la disolución, revela que a baja concentración $[H^+]_0$ emite más intensamente la especie básica B, mientras que a concentraciones altas $[H^+]_0$, domina la emisión de la forma neutra N, pasando por zonas de pH donde es posible observar emisión simultánea de cada una de las especies. Únicamente en los casos de solapamiento total entre la banda de fluorescencia de la especie N^* y la de absorción de la especie B (B^* emite por tanto más hacia el rojo), tanto si hay equilibrio o no en el estado excitado, o bien en el caso de no solapamiento entre bandas, con B^* emitiendo más hacia el rojo, y con situación de equilibrio en el estado excitado con $pK_a^* = pK_a - 1$, no llegó a observarse emisión simultánea de las dos especies a ninguna de las concentraciones de protones usadas.

Además, la variación de la densidad de energía de salida \mathcal{E} de cada una de las especies con la concentración inicial de protones $[H^+]_0$, sigue una ley distinta al caso de emisión de fluorescencia en estado estacionario. La diferencia esencial es que la emisión de la especie neutra tiene a valores bajos de $[H^+]_0$ una emisión relativa frente a la de B de, aproximadamente, tres órdenes de magnitud más baja que en fluorescencia en el estado estacionario. Durante un rango de $[H^+]_0$ más amplio que en fluorescencia se mantiene por debajo de la emisión de B, hasta que experimenta una subida rápida, normalmente en un entorno de sólo una unidad de pH .

Posteriormente se observó, para las situaciones anteriores en las que a bombeos intensos y para un cierto valor de $[H^+]_0$ se observaba emisión simultánea de las dos especies, que una disminución del bombeo producía un efecto diferente en cada una de éstas. Se estudió entonces sistemáticamente la emisión de cada especie en un rango de energías de bombeo que abarcó desde fluorescencia hasta emisión láser que sigue al pulso excitador, en disoluciones en las que en el estado fundamental estuvieran presentes las dos especies.

Se ha visto cómo a bombeos muy bajos, mientras hay emisión de fluorescencia, la densidad de energía emitida por una y otra especies son proporcionales. Cuando una de las especies alcanza el umbral, entonces su variación con la energía de bombeo sigue siempre una ley de comportamiento con la energía de bombeo idéntica a la de una sola especie. Esta ley es, además, independiente de la emisión, láser o no, de la otra especie, variando sólo en intensidad. La suma de las intensidades de fotones emitidas por las dos especies corresponde al valor que se obtiene cuando sólo hay una especie en la disolución. La especie con emisión más baja puede no emitir láser en absoluto a ninguna energía de bombeo, siendo entonces su emisión constante, o puede llegar a alcanzar el umbral a bombeos iguales o más altos que si estuviera aislada.

La característica más destacable en todos los comportamientos vistos es que, si la situación es de equilibrio en el estado excitado es mucho más difícil observar emisión láser simultánea de las dos especies. Con ausencia de equilibrio en el estado excitado, hay un número mucho mayor de casos que producen emisión láser simultánea de ambas especies. Este comportamiento se explicó en función del restablecimiento del equilibrio durante el proceso de amplificación. Una vez alcanzado el umbral por una de las especies, su nivel excitado se despuebla rápidamente por efecto de la emisión láser. Para mantener el equilibrio, toma población de la otra especie, inhibiendo así la emisión de ésta. Si la situación es de no equilibrio, una despoblación intensa del nivel excitado de la especie que antes empieza a emitir láser no puede contrarrestarse tomando población del otro nivel excitado, ya que no sucede con suficiente velocidad. Además, si, no existiendo equilibrio, hay solapamiento entre bandas, la emisión de la especie situada más al azul se reabsorbe en el medio y restringe el intervalo de $[H^+]_0$ en el que se puede observar doble emisión láser.

En resumen, podemos decir que en los procesos de amplificación de radiación son mucho más acusadas las diferencias en la intensidad de emisión de las especies involucradas en los procesos ácido-base, que en procesos de fluorescencia en estado estacionario. Se puede también

asegurar que los procesos ácido-base contribuyen a una redistribución de la energía entre la emisión de las dos especies, pero no introducen pérdidas totales y que las situaciones de no equilibrio en el estado excitado y de no solapamiento entre bandas son más favorables para la observación de emisión láser por parte de dos especies.

No se han observado regímenes temporales de comportamiento distintos a los vistos en el caso de una especie. Un incremento progresivo de la energía de bombeo produce un paso de situaciones de fluorescencia a emisión láser con pulso simple estrecho temporalmente, oscilaciones de relajación o seguimiento del pulso excitador. En la simulación numérica, la aparición de emisión por parte de cada una de las especies ha sido prácticamente simultánea y no se han podido obtener retrasos controlados con el valor de $[H^+]_0$, en los casos estudiados.

Por último, hemos visto cómo la deshomogeinización espacial de la distribución de poblaciones en el estado excitado ha producido una deshomogeinización de la distribución de los protones en el medio, durante el proceso de amplificación.

Paralelamente a este estudio se ha desarrollado una estimación de energías umbrales, basada en la de Schawlow-Townes, para el caso de existencia de procesos ácido-base.

Se pasó entonces a estudiar la emisión láser de nuestros compuestos. Algunas de las especies que habían mostrado características espectrales adecuadas, presentaron emisión láser bombeadas con un láser pulsado de N_2 , en la zona de los 400 y 500 nm. Los valores de las constantes cinéticas eran favorables, en muchos casos, a presentar emisión doble. Para la familia M por haber situación de no equilibrio en el estado excitado, y para la familia N porque el pK_a^* era muy parecido al pK_a . Sin embargo, problemas de solubilidad de alguna de las formas han obligado a operar muchas veces en zonas de pH favorables para la disolución de esa especie, pero inapropiadas para observar la emisión de dos especies, por no estar presente la otra en el estado fundamental.

Todas las emisiones láser las hemos interpretado como debidas a una sola especie, por aparecer en un rango espectral asociado a una forma molecular concreta. En el caso de emisión por especies de la familia N en acetonitrilo, el fuerte solapamiento entre las bandas de fluorescencia de las dos formas moleculares no nos permitió decidir, en situaciones de pH

intermedio, si hay emisión simultánea de las dos especies.

En estas medidas se ha visto corroborada la importancia de introducir un sustituyente donador de electrones para observar emisión láser (Familia M). Una de las especies de esta familia ha mostrado una emisión inusualmente amplia espectralmente, que abarca desde el azul al amarillo.

En cuanto a eficiencia en la emisión láser, no son mejores que colorantes comerciales para esa zona del espectro, si bien presentan una fotoestabilidad razonable, en disoluciones saturadas de O_2 . Del comportamiento temporal, en el que aparecen frecuentemente oscilaciones de relajación, deducimos que estamos operando en la zona de mayor pendiente de la curva de densidad energía de salida frente a la de bombeo, es decir, antes de llegar a la zona de comportamiento lineal.

Por último, hemos realizado comparaciones para comprobar, en algunos casos, que el modelo propuesto está de acuerdo con las observaciones realizadas en las medidas experimentales. Haciendo uso de los resultados obtenidos espectroscópicamente, hemos reproducido la eficiencia y el comportamiento temporal de las especies consideradas en el régimen de emisión láser. En algún caso hemos podido incluso mejorar las estimaciones de las constantes cinéticas en el estado excitado, respecto a las determinaciones hechas de estas constantes por ajuste de la intensidad de emisión en estado estacionario.

La coincidencia entre los resultados experimentales y el modelo ha sido lo suficientemente buena, como para considerar que el modelo dado describe el comportamiento de la emisión láser de los compuestos en estudio, con bombeo transversal pulsado y en un resonador Fabry-Perot. El modelo propuesto permite entonces dar estimaciones cuantitativas sobre la eficiencia de emisión láser y comportamiento espectro-temporal sobre cada una de las especies ácido-base de otros compuestos, en régimen de bombeo transversal pulsado en este tipo de resonadores.

Conclusiones

El estudio de las características espectroscópicas de algunos derivados de las familias de compuestos 2,2-Dióxidos de Pirazino[2,3-c]-1,2,6-Tiadiazinas (Familia M) y 2,2-Dióxidos de Pirido[2,3-c]-1,2,6-Tiadiazinas (Familia N) ha revelado la existencia de procesos ácido-base en el estado fundamental y excitado en dos solventes distintos, DMSO y acetonitrilo. Para la familia M, hemos detectado la presencia de dos especies (básica y neutra) en DMSO y tres especies (básica, neutra y ácida) en acetonitrilo, mientras que en la familia N ha sido una especie en DMSO (neutra) y dos especies (neutra y ácida) en acetonitrilo.

Las diferentes especies presentes, muestran bandas de absorción entre 300 y 400 nm y emisión en un rango de 400 a 550 nm. Algunas especies han presentado eficiencias cuánticas altas, entre el 50% y 70%, y la presencia de radicales donadores de electrones (Fenilo) contribuye en la familia M, a conseguir esos valores, respecto al compuesto no sustituido. Los tiempos de vida de las diferentes especies en uno u otro solvente están comprendidos entre 3 y 10 ns.

Las moléculas son muy ácidas en el estado fundamental y en el excitado. En éste último estado existe equilibrio cinético para la familia N y no equilibrio para la M, respecto a los procesos radiativos.

Las características espectroscópicas de las especies aisladas han resultado adecuadas para poder presentar emisión láser, como lo indican las estimaciones de energía de bombeo umbrales, bajo bombeo transversal por láser pulsado de N₂.

Algunas de las especies han presentado emisión láser con este sistema de bombeo y en

resonadores Fabry-Perot y se ha detectado siempre emisión de una sola especie. El problema principal para observar emisión de las otras especies ha sido la falta de solubilidad para alcanzar concentraciones altas. Diferentes especies de la familia M han mostrado emisión láser en la zona de los 500 nm, mientras que las de la familia N lo han hecho en la zona de los 400 nm. La especie ácida del compuesto M1 en acetonitrilo ha presentado un rango de sintonización anormalmente ancho, desde el azul al amarillo. Las eficiencias en la emisión láser más altas obtenidas han sido del 14% y 17%. Respecto al comportamiento temporal de la emisión láser se han observado, en la mayoría de los casos, oscilaciones de relajación, que indican que hemos estado operando en la zona de mayor pendiente de la curva de densidad de energía de salida frente a energía de bombeo, antes de llegar a la zona de comportamiento lineal. En disoluciones saturadas de O_2 los compuestos se han mostrado fotoestables en regímenes de funcionamiento de unos 5000 pulsos.

Se ha desarrollado un modelo numérico que describe el proceso de amplificación de radiación en disoluciones con especies relacionadas por procesos ácido-base, bajo bombeo transversal por láser pulsado y en resonadores tipo Fabry-Perot. Este modelo se ha utilizado para analizar la influencia de las constantes cinéticas del estado excitado en la evolución temporal de la emisión amplificada. Los casos estudiados han sido procesos ácido-base entre dos especies, básica y neutra, idénticas espectroscópicamente, salvo zona de absorción y emisión, con constantes cinéticas en el estado excitado tales que $-\log(k_{BN}/k_{NB})$ difiriera a lo sumo en una unidad de pK , respecto al pK_a del estado fundamental. Se han considerado además, situaciones con y sin solapamiento entre fluorescencia y absorción de una y otra especie y casos de equilibrio y no equilibrio en el estado excitado. En estas condiciones podemos asegurar que:

Hasta energías de bombeo de 1 mJ no existe ningún régimen de evolución temporal que no sea conocido en el caso de una especie única, siendo éstos pulso simple, oscilaciones de relajación y seguimiento del pulso de bombeo.

La zona de pH en que puede aparecer emisión láser por parte de cada una de las especies, es estrecha, de 1 a 3 unidades de pH , según los casos de equilibrio o no equilibrio en el estado excitado y solapamiento o no solapamiento entre bandas de absorción y fluorescencia de una y otra especie. La variación con el pH de las proporciones de emisión de una especie y otra en el proceso de amplificación, son distintas a las de fluorescencia en estado estacionario, siendo la diferencia entre dichas proporciones unos tres órdenes de magnitud más acusada en la emisión láser. La

suma de las intensidades de fotones emitidas por una y otra especie es constante en todo el rango de pH, indicando que los procesos ácido-base no introducen pérdidas globales durante el proceso de amplificación de radiación. Únicamente redistribuyen la energía de excitación.

La variación de la densidad de energía de salida con la energía de bombeo para la especie que emite con más intensidad sigue el tipo de ley que se observa para una sola especie. La especie que emite con menos intensidad puede emitir láser o no, según haya equilibrio o no en el estado excitado y solapamiento o no entre bandas de emisión y absorción de una y otra especie.

En los casos de no equilibrio en el estado excitado son más frecuentes las dobles emisiones láser, debido a que la población de cada una de las especies en el estado excitado se ve más afectada por el proceso radiativo que por el equilibrio cinético con la población de la otra especie.

Por último, el modelo numérico aplicado a los compuestos en estudio, reproduce la eficiencia en energía de la emisión láser y el comportamiento espectro-temporal en casos de existencia o no de procesos ácido-base en la disolución y nos ha permitido estimar con mayor precisión las constantes cinéticas en el estado excitado, respecto a los valores estimados en espectroscopía en el estado estacionario. Con esto hemos desarrollado y contrastado con medidas experimentales, un modelo que permitiría predecir cuantitativamente la evolución espectro-temporal de cada una de las especies involucradas en un proceso ácido-base en soluciones bombeadas transversalmente con láseres pulsados en resonadores tipo Fabry-Perot.

Apéndice A

Programa SQUAD (Stability Quotients from Absorbance Data)

En las últimas dos décadas, se han desarrollado diversas subrutinas y programas especializados en la determinación de especies y constantes de formación de equilibrios químicos. Una visión general de la estructura de los diversos programas en uso, el tipo de problemas que abordan y los diferentes métodos numéricos para resolverlos se encuentra en [MeHa88]. De entre ellos, nosotros hemos elegido el llamado SQUAD (Stability Quotients from Absorbance Data), de David J. Leggett [Le85].

Este programa procesa datos de absorción en soluciones acuosas y no acuosas, para calcular la constante de formación del complejo general $M_m M_l' H_j L_n L_q'$, donde $m, n, l, q \geq 0$ y j es positivo para protones, negativo para iones OH^- o cero. M y M' indican metales y L, L' ligandos.

Pasamos a describir la base teórica del programa, para luego profundizar en la estructura del programa y detallar cada una de las subrutinas:

Consideremos el equilibrio $mM + lM' + jH + nL + qL' \rightleftharpoons M_m M_l' H_j L_n L_q'$. La constante de formación β se define como:

$$\beta = -pK_a = -\log\{[M_m M_l' H_j L_n L_q'] / ([M]^m [M']^l [H]^j [L]^n [L']^q)\}$$

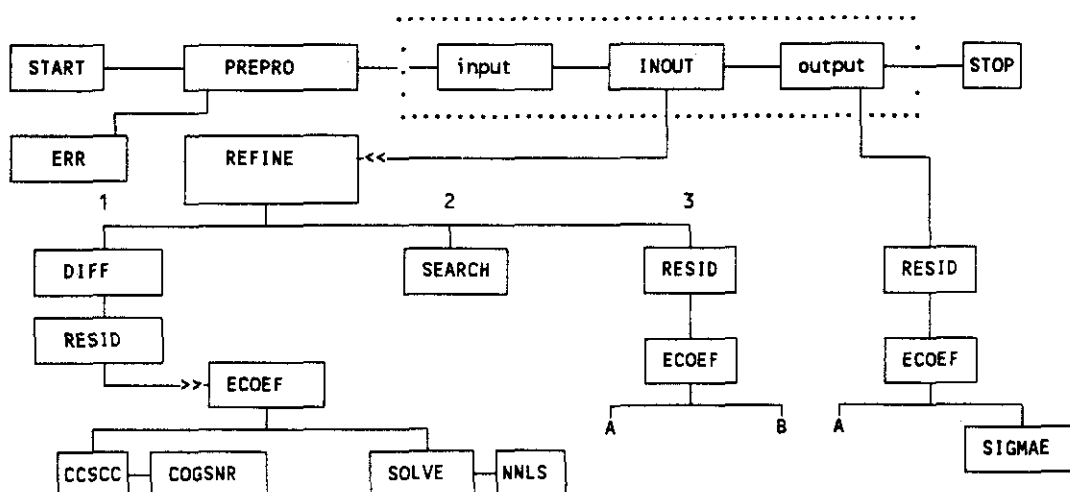
Si se tienen I espectros de absorción de diferentes soluciones con distintas composiciones de cada una de las J especies, registrados a K longitudes de onda, la absorbancia medida a la k -ésima longitud de onda, en la i -ésima disolución viene dada por:

$$A_{i,k} = \sum_l^J [\text{especies}]_{i,j} \epsilon_{j,k} \quad (A = \epsilon [c] L, L = 1 \text{ cm}),$$

donde $[especies]_{i,j}$ es la concentración molar de la especie j-sima en la i-sima disolución y $\epsilon_{j,k}$ es el coeficiente de extinción molar de la especie j-sima a la k-sima longitud de onda. Con las constantes de formación propuestas en la entrada de datos, el programa calcula la concentración de las diferentes especies y las utiliza junto con las absorbancias medidas y las conocidas (las asociadas a ϵ conocidos y $[c]$ calculadas) para calcular el resto de los coeficientes de extinción molar ϵ por un método de regresión múltiple o mínimos cuadrados lineales no negativos. En el siguiente paso se varían las constantes de equilibrio en la hipersuperficie descrita por $U = \sum_i^K \sum_j^I (A_{i,k}^{obs} - A_{i,k}^{cal})^2$, (donde $A_{i,k}^{obs}$ es la absorbancia observada para la i-sima disolución a la longitud de onda k, y $A_{i,k}^{cal}$ es la absorbancia calculada con los coeficientes de extinción molar ϵ conocidos y las concentraciones calculadas con las constantes de equilibrio β), y se repite el proceso hasta hallar el mínimo de la hipersuperficie U.

Como datos de entrada SQUAD requiere: concentraciones de metales, ligandos, protones, pH (si es conocido) y longitud de la cubeta de medición, modelos de equilibrio entre las especies (el número de especies absorbentes presentes que puede saberse a través del análisis de especies mencionado en el apartado 2.4), estimación de las constantes de formación β de los procesos y la colección de espectros medidos. Si hay coeficientes de extinción ϵ y constantes de formación β que sean conocidos, pueden darse como datos fijos que no hay que ajustar posteriormente. Como datos de salida se obtienen: constantes de formación de los equilibrios propuestos, concentración de protones, especies libres y complejos, sus coeficientes de extinción molar ϵ y parámetros estadísticos para poder juzgar la validez del ajuste.

La estructura general del programa se resume en el siguiente esquema:



PREPRO: esta subrutina se encarga de controlar el formato de entrada de los datos para que no haya ninguna incompatibilidad durante la ejecución. La entrada de datos está pensada de forma muy descriptiva, de forma que el usuario sea capaz de perfilar su problema fácilmente.

INOUT: completa el proceso de entrada de datos y, una vez finalizado el ajuste, controla la salida de resultados.

REFINE: controla el proceso general de ajuste (búsqueda del mínimo de U), por el método de Gauss-Newton [MeHa88]. Antes de comenzar el proceso de ajuste se llama a la subrutina **GRID** para ver si se pueden localizar mejores estimaciones de las constantes de formación (La llamada a **GRID** es optativa, puede suprimirse en el programa). **REFINE** llama a **DIFF** y **SEARCH** para calcular el incremento pertinente de las β . Una vez elegido el conjunto de valores para las constantes de formación, se pasa a hacer el resto de los ajustes. Cuando se ha llegado a la convergencia (el cambio calculado para las β difiere del actual en menos del 0.1%), se calculan las desviaciones standard de los coeficientes de extinción molar y se devuelve el control a **INOUT** para dar salida a los resultados.

Existe la opción de salir de **REFINE** después de un número prefijado de iteraciones dado como dato en la entrada.

DIFF y **SEARCH:** Se encargan de llevar a cabo el proceso de acercamiento al mínimo de U por el algoritmo de Gauss-Newton. La diferenciación numérica necesaria en este algoritmo se hace en **DIFF** empleando el algoritmo de la diferencia central de Stirling y el incremento prefijado para la diferenciación numérica es de 0.5% para cada constante. **DIFF** también calcula el Jacobiano y Hessiano de la matriz U . **SEARCH** resuelve el sistema de ecuaciones lineales necesario para determinar los incrementos que hay que aplicar a las constantes de formación que se pretenden ajustar y calcula asimismo la matriz de correlación.

RESID: presta servicio a **DIFF** haciendo el paso de diferenciación del algoritmo Gauss-Newton y calcula U previo cálculo de $\epsilon.[c].L$ por **ECOEF**.

ECOEF: Con los valores de β se calculan en **CCSCC** y **COGSNR** las concentraciones de todas las especies. Queda entonces por resolver el problema $A = \epsilon.[c].l$, donde sólo falta por determinar los coeficientes de extinción molar ϵ . Este problema se resuelve en **SOLVE** y se tiene en cuenta que si hay ϵ conocidos no hace falta resolver el sistema completo. Cuando se ha alcanzado la convergencia se llama a **SIGMAE** para obtener la desviación estándar de los coeficientes de extinción molar calculados.

CCSCC y **COGSNR:** Sabiendo los valores asignados a las constantes de formación y las concentraciones totales de metales, ligandos y pH (si se conoce), calcula las concentraciones de

las especies en disolución, utilizando un algoritmo de Newton-Raphson.

SOLVE: Se resuelve el sistema lineal sobredeterminado $A = \epsilon \cdot c \cdot l$, con ϵ desconocido, por regresión múltiple (opción MR) o mínimos cuadrados lineales no negativos (opción NNLS). NNLS llama a las subrutinas H12, G1 y G2.

SEARCH: Una vez resuelto el problema se vuelven a calcular unas nuevas constantes de formación, asegurándose que no exceden las cotas impuestas en la entrada de datos (si las hay), en cuyo caso se reajustan convenientemente.

Se vuelve a **REFINE** para ver si se ha obtenido convergencia en cuyo caso se vuelve a **INOUT**.

Si no se sigue otra vez todo el proceso desde **REFINE** para calcular nuevas soluciones.

Antes de utilizar el programa se hicieron algunas modificaciones y comprobaciones. Se actualizó la versión a MS-FORTRAN y se corrigió la línea 34 de la subrutina ECOEF del listado [Le85] (cuando todos los coeficientes de extinción molar son conocidos ($JQ=0$), no debe hacerse ningún cálculo en esta subrutina).

Apéndice B

Oscilaciones de relajación

Las oscilaciones de relajación son un régimen dinámico de funcionamiento frecuente en láseres de estado sólido y también en láseres de colorantes. Su aparición viene de un compromiso entre la ganancia y las pérdidas del sistema durante el proceso de amplificación. Con objeto de poder estimar las pérdidas de nuestro resonador real, vamos a realizar un análisis de la aparición de estas oscilaciones con un modelo más simple que el del capítulo 4 [Li75], para poder estimar con mayor exactitud el valor de los parámetros de partida en los ajustes realizados en el apartado 5.4.

Para un sistema de N_1 moléculas en el estado excitado, con tiempo de vida τ , sometido a una potencia de bombeo P , en un resonador de longitud óptica l y reflectividad R , las ecuaciones para la población N_1 en el estado excitado y el flujo de fotones ϕ en la cavidad viene dado por:

$$\frac{dN_1}{dt} = -KN_1 \frac{\phi}{c} - \frac{N_1}{\tau} + P \quad (1)$$

$$\frac{d\phi}{dt} = K' N_1 \phi - \frac{\phi}{\tau_c} \quad (2)$$

donde $K = \sigma c$, $K' = L\sigma/l$, L es la longitud del medio activo, c la velocidad de la luz, σ la sección eficaz de emisión del nivel excitado y τ_c el tiempo de vida medio del fotón en la cavidad dado por $\tau_c = l/(c(-\ln R + \alpha L))$.

Llamando $q = \phi/c$:

$$\frac{dN_1}{dt} = -KN_1q - \frac{N_1}{\tau} + P \quad (3)$$

$$\frac{dq}{dt} = K'N_1q - \frac{q}{\tau_c} \quad (4)$$

Si $N_{10}(t)$ y $q_0(t)$ son soluciones cuasiestacionarias, se cumple:

$$\frac{dN_{10}}{dt} = -KN_{10}q_0 - \frac{N_{10}}{\tau} + P \sim 0 \quad (5)$$

$$\frac{dq_0}{dt} = K'N_{10}q_0 - \frac{q_0}{\tau_c} \sim 0 \quad (6)$$

de donde:

$$N_{10} = \frac{1}{K't_c} = \frac{1}{L\sigma}(-\ln R + \alpha) = (N_1)_u \quad (7)$$

ecuación que nos daría la población umbral, y

$$q_0 = \frac{P - N_{10}/\tau}{KN_{10}} = \frac{1}{K\tau}(PK't_c\tau - 1) \quad (8)$$

que indica que el bombeo umbral debe cumplir la condición $PK't_c\tau = 1$, o sea

$$P_u = \frac{1}{K't_c\tau} \quad (9)$$

y por tanto,

$$q_0 = \frac{1}{\sigma \tau c} \left(\frac{P}{P_u} - 1 \right) \quad (10)$$

Para una situación con oscilaciones de relajación proponemos soluciones de la forma:

$$N_1 = N_{10} + N_{11} \quad (11)$$

$$q = q_0 + q_1 \quad (12)$$

que sustituidas en las ecuaciones diferenciales (3) y (4) resultan:

$$\frac{d(N_{10} + N_{11})}{dt} = -K (N_{10} + N_{11})(q_0 + q_1) - \frac{N_{10} + N_{11}}{\tau} + P \quad (13)$$

$$\frac{d(q_0 + q_1)}{dt} = K' (N_{10} + N_{11})(q_0 + q_1) - \frac{q_0 + q_1}{t_c} \quad (14)$$

Si consideramos que la solución oscilante es una pequeña perturbación de la solución estacionaria, se cumple $N_{10} q_1 \gg N_{11} q_1$ y $q_0 N_{11} \gg q_1 N_{11}$, con lo que

$$\frac{d(N_{11})}{dt} = -K N_{10} q_1 - K N_{11} q_0 - N_{11}/\tau \quad (15)$$

$$\frac{dq_1}{dt} = K' N_{10} q_1 + K' N_{11} q_0 - q_1/t_c \quad (16)$$

sustituyendo N_{10} y q_0 de (7) y (8):

$$\frac{d(N_{11})}{dt} = -\frac{K}{K't_c} q_1 - (PK't_c - 1/\tau) N_{11} - N_{11}/\tau \quad (17)$$

$$\frac{dq_1}{dt} = \frac{K'}{K} (PK't_c - 1/\tau) N_{11} \quad (18)$$

que conjuntamente conducen a

$$\frac{d^2 q_1}{dt^2} + PK' \frac{dq_1}{dt} + (PK't_c \tau - 1) \frac{q_1}{\tau} = 0 \quad (19)$$

La ecuación tiene soluciones de la forma $e^{\gamma t} \cos \omega t$, donde $\gamma + i\omega$ son soluciones de:

$$y^2 + PK't_c y + (PK' - \frac{1}{\tau}) = 0 \quad (20)$$

y, por tanto

$$y_{\pm} = -\frac{PK't_c}{2} \pm \frac{i}{2} \sqrt{4(PK' - 1/(\tau)) - (PK't_c)^2} = \gamma + i\omega \quad (21)$$

con

$$\gamma = \frac{PK't_c}{2} \quad (22)$$

$$\omega = \frac{1}{2} \sqrt{4(PK' - \frac{1}{\tau}) - (PK't_c)^2} \quad (23)$$

ω da cuenta de una parte oscilante, mientras que γ de un amortiguamiento exponencial. Para que las soluciones sean oscilantes, debe cumplirse:

$$4(PK' - 1/(\tau t_c)) > (PK' t_c)^2 \quad (24)$$

o bien

$$\frac{\tau}{t_c} > \frac{m^2}{4(m-1)} \quad , \text{ donde } m = P/P_u. \quad (25)$$

Por tanto, la zona de inestabilidad en el plano $(\tau/t_c, m)$ es la que está por encima de la curva

$$\frac{\tau}{t_c} = \frac{m^2}{4(m-1)} \quad (26)$$

con mínimo en $m=2$, $\tau/t_c=1$. La pulsación de las oscilaciones en función del parámetro m es:

$$\omega = \frac{1}{2\tau} \sqrt{4 \frac{\tau}{t_c} (m-1) - m^2} \quad (27)$$

y por tanto las curvas isofrecuencia cumplen

$$\frac{\tau}{t_c} = \frac{(2\tau\omega)^2 + m^2}{4(m-1)} \quad (28)$$

que, resuelta para m , sirve para determinar la potencia de bombeo que daría lugar a una determinada ω , fijados el resto de los parámetros. La ecuación que resolver es

$$m^2 - 4 \frac{\tau}{t_c} m + 4 \frac{\tau}{t_c} + (2\tau\omega)^2 = 0 \quad (29)$$

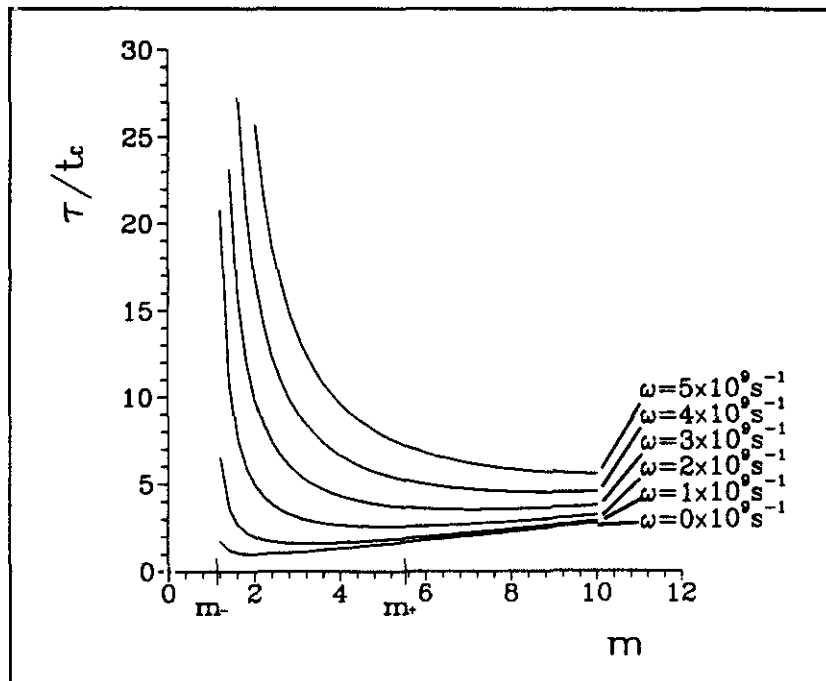
con soluciones

$$m_{\pm} = 2 \left(\tau/t_c \pm \sqrt{(\tau/t_c)^2 - \tau/t_c - (\omega\tau)^2} \right) \quad (30)$$

La ecuación (30) para $\omega=0$ proporciona los valores extremos entre los que hay oscilaciones de relajación para un τ/t_c dado al cambiar el bombeo. Estos valores son:

$$(m_{\pm})_{\text{ext}} = 2 \frac{\tau}{t_c} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{t_c}{\tau}} \right) \quad (31)$$

En la siguiente figura representamos curvas isofrecuencia para diversos α y el valor de m_{\pm} para $\omega=0$ y $\alpha=0$.



Curvas isofrecuencia según (30). $\alpha=0$, $\tau = 1 \times 10^{-9}$ s, $L=1$ cm, $l=3.5$ cm, $R=0.8$.

Respecto al amortiguamiento regido por el coeficiente $\gamma = 1/2 PK' t_c = m/(2\tau)$, tenemos que en m_{\pm} toma los valores

$$\gamma = \frac{1}{t_c} \left(1 \pm \sqrt{1 - t_c/\tau - \omega^2 t_c^2} \right) \quad (32)$$

es decir

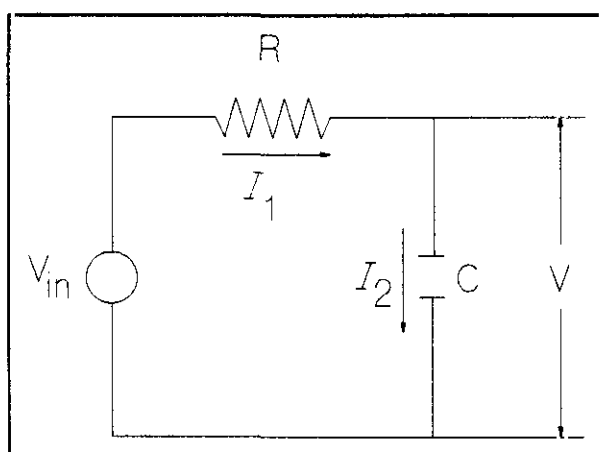
$$t_c = \frac{2\gamma - 1/\tau}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (33)$$

con lo que la ω de oscilación de un registro temporal experimental y el amortiguamiento γ de la señal, podemos deducir t_c por (33), ya que τ es normalmente conocido. Del valor de t_c puede extraerse el valor de las pérdidas α del resonador, pues I , L , c y R son parámetros también conocidos. Por último, el uso de (30) permite estimar las potencias de bombeo medias en el medio m_+ y m_- , que pueden producir esas oscilaciones de frecuencia ω y amortiguamiento γ .

Apéndice C

Circuito RC

La deformación que sufre la señal en nuestro sistema de detección temporal del pulso láser, descrito en el apartado 5.2, puede ser convenientemente explicada con un circuito RC, como se detalla a continuación. Llamamos V_{in} a la señal que proveniente de la fotocélula llega al cable y registrador digital de transitorios. Suponiendo cable y registrador con una resistencia R y capacidad C , tendremos una señal de salida que denominaremos V .



En el circuito anterior se cumple

$$I_1 = I_2$$

$$I_2 = C \frac{dV}{dt}$$

$$V_{in} = I_1 R + V = R \left(C \frac{dV}{dt} \right) + V, \text{ y por tanto}$$

$$\frac{dV}{dt} + \frac{1}{RC} V - \frac{1}{RC} V_{in} = 0$$

Integrando,

$$V = e^{-t/(RC)} \int_0^t \frac{V_{in}(t')}{RC} e^{t'/(RC)} dt'$$

V será la señal registrada finalmente y nosotros hemos supuesto que $I_p^+(L, t, \nu)$ se deforma según esta ley, a cada frecuencia.

Bibliografía

[AbaMe78] G.A. Abakumov, M.M. Mestechkin, V.N. Poltavets, A.P. Simonov: *Sov. J. Quantum Electron.* **8** (9), 1115-1118 (1978).

[AlGo90] I. Alkorta, P. Goya, J.A. Páez, W. Pfeiderer: *Pteridines* **2** (1), 3-7, (1990).

[ArGo88] V.J. Arán, P. Goya, C. Ochoa: *Advances in Heterocyclic Chemistry* Vol **44**, (Academic Press, Inc 1988) pp. 81-197.

[ArZhi88] M.V. Arkipov, A.G. Zhiglinskii, S.V. Pavlov, N.S. Ryazanov: *Sov. J. Quantum Electron.* **18** (8), 956-958 (1988).

[AtPa73] J.B. Atkinson, F.P. Pace: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-9** (6), 569-574 (1973).

[Ba64] S. Basu: *Adv. Quantum Chem.* **1**, 145-169 (1964).

[BaGi76] N.G. Bakhshiev, O.P. Girin: *Sov. J. Quant. Electron.* **5** (9), 1118-1119 (1976).

[BaSte68] M. Bass, J.I. Steinfeld: *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-4** (2), 53-58 (1968).

[BaStu72] N.G. Bakhshiev, V.I. Studenov: *Opt. Spectrosc.* **32**, 62-66 (1972).

[Berl71] I.B. Berlman: *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, (Academic Press, N.Y, London 1971).

[BoGru75] N.A. Borisevich, V.V. Gruzinski, S.V. Davydov: *Sov. J. Quantum Electron* **4** (8), 947-951 (1975).

[BruPa82] W. Brunner, H. Paul: *Opt. Quantum Elect.* **14**, 453-459 (1982).

[Bun79] P. R. Bunker: *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, (Academic Press. N.Y, S. Francisco, Londres 1979).

[Ca80] Lee W. Casperson: *App. Opt.* **19** (3), 422-434 (1980).

[CaGo90] J. Catalán, J. Gómez, A. Couto, J. Laynez: *J. Am. Chem. Soc.* **112** (5), 1678-1681 (1990).

[CalPi66] J.G. Calvert, J.N. Pitts Jr. : *Photochemistry*, (John Wiley and Sons Inc, NY, London, Sidney 1966) pp 249-262.

[CaMa90] F. Catalina, J.L. Mateo, R. Sastre, A. Herrero, C. Ochoa, N.S. Allen: *J. Photochem. Photobiol. A* **53** (3), 293-300 (1990).

[CoKol57] J.F. Coetze, I.M. Kolthoff: *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 6110-6115 (1957).

[CoMu89] A. Costela, J.M. Muñoz, A. Douhal, J.M. Figuera, A.U. Acuña: *Appl. Phys. B* **49**, 545-532 (1989).

[ChaTre63] G. Charlot, B. Trémillon: *Les Réactions Chimiques dans les solvants et les sels fondus*, (Gauthier-Villars Editeurs. Paris 1963).

[CherChris91] P.Ch. Chernev, I.P. Christov: *Opt. Quantum. Electron.* **23**, 585-592 (1991).

[ChouMcMo84] P. Chou, D. McMorro, T.J. Aartsma, M. Kasha: *J. Phys. Chem.* **88**, 4596-4599 (1984).

[DauLe83] R. Daudel, G. Leroy, D. Peeters, M. Sana : *Quantum Chemistry*, (John Wiley&Sons,

Chichester 1983).

[De83] J.N. Demas: *Excited State Lifetime Measurements* (Ac. Press, NY, 1983).

[DeCros71] J.N. Demas, J.A. Crosby: *J. Phys. Chem* **75** (8), 991-1024 (1971).

[DuFla78] G. Dujardin, P. Flamant: *Opt. Commun.* **24** (3), 243-247 (1978).

[Fla78] P. Flamant: *Opt. Commun.* **25** (2), 247-250 (1978).

[FlaMe73] P. Flamant, Y.H. Meyer: *Opt. Commun.* **7** (2), 146-149 (1973).

[Fö50] Th. Förster: *Z. Elektrochem.* **54**, 42-46 (1950).

[GaHa75] U. Ganiel, A. Hardy, G. Neumann, D. Treves: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-11** (11), 881-892 (1975).

[GoHe88] P. Goya, A. Herrero, M.L. Jimeno, C. Ochoa, J.A. Páez, F. Hernández, C. Foces-Foces, M. Martínez: *Heterocycles* **27** (9), 2201-2211 (1988).

[GoPa84] P. Goya, J.A. Páez, W. Pfeiderer: *J. Heterocyclic. Chem.* **21**, 861-864 (1984).

[GoPa88] P. Goya, J.A. Páez: *Liebigs. Ann. Chem.* **2**, 121-124 (1988).

[GoOch86] P. Goya, C. Ochoa, J.A. Páez, W. Pfeiderer: *Chem. Script* **26**, 607-611 (1986).

[GueIpa86] J.M. Guerra, I. Iparraguirre: *Opt. Quantum. Electron.* **18**, 29-33 (1986).

[Ha83] H. Haken: *Laser Theory*, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1983).

[Ham79] P.R. Hammond: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-15** (7), 624-632 (1979).

[HaMa80] G. Haag, G. Marowsky: *IEEE J. Quantum. Electron.* **QE-16** (8), 890-897 (1980).

[Hand73] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 53rd Edition (CRC Press Inc. 1972-73).

[HeKa68] B. R. Henry, M. Kasha: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **19**, 161-214 (1968).

[JaOr62] H.H. Jaffé, M. Orchim: *Theory and Applications of Ultraviolet Spectra*, Cap.14, (Wiley, NY, 1962).

[JiCa91] S.H. Jiang, Lee W. Casperson: *J. App. Phys.* **69** (4), 1866-1871 (1991).

[JuFla77] P. Juramy, P. Flamant, Y. Meyer: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-13** (10), 855-865 (1977).

[Ka50] M. Kasha: *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14-19 (1950).

[Ka87] M. Kasha: *Acta Phys. Pol.* **A71**, 717-729 (1987).

[KamTa76] M.J. Kamlet, R.W. Taft: *J. Am. Chem. Soc.* **98** (2), 377-383 (1976).

[Ke70] R.A. Keller: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-6** (7), 411-416 (1970).

[KetBor77] I. Ketskémety, ZS. Bor, B. Rácz, L. Kozma: *Opt. Comm.* **21** (1), 25-26 (1977).

[KniFle85] R.H. Knipe, A.N. Fletcher: *Opt. Quant. Elect.* **17**, 47-52 (1985).

[KoHu86] E.M. Kosower, D. Huppert: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **37**, 127-156 (1986).

[KoKu85] N.V. Korol'kova, N.V. Kurokhtin, B.M. Uzhinov: *Sov. J. Quantum. Electron.* **15** (1), 53-55 (1985).

[KolBru61] I.M. Kolthoff, S. Bruckenstein, M.K. Chantooni Jr: *J. Am. Chem. Soc.* **83** (19), 3927-3935 (1961).

[KolRe61] I.M. Kolthoff, T.B. Reddy: *J. Elektrochem. Soc* **108** (10), 980-985 (1961).

- [KraUzhi82] S.A. Krashakov, B.M. Uzhinov: *Sov. J. Quantum Electron.* **12** (11), 1521-1523 (1982).
- [LaBra79] W.R. Laws, L. Brand: *J. Phy. Chem.* **83** (7), 795-802 (1979).
- [Le85] D.J. Leggett: *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, (Plenum Press, London, NY 1985).
- [Li75] C. Lin: *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-11** (8), 602-609 (1975).
- [LoEgg86] D.D. Lowenthal, J.M. Eggleston: *IEEE J. Quantum. Electron.* **QE-22** (8), 1165-1173 (1986).
- [Lou73] R. Loudon: *The Quantum Theory of Light* (Clarendon Press, Oxford, 1973).
- [Lous64] W.H. Louisell: *Radiation and Noise in Quantum Electronics* (McGraw-Hill, NY 1964).
- [Mae84] M. Maeda: *Laser Dyes* (Academic Press, Tokyo, 1984).
- [MaGa83] G.V. Maier, A.I. Galeeva, O.K. Bazyl', V.I. Danilova: *Sov. J. Quantum. Electron.* **13** (10), 1395-1397 (1983).
- [MaKu70a] N. Mataga, T. Kubota: *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, (Marcel Dekker, N.Y, 1970); Capítulo 8.
- [MaKu70b] N. Mataga, T. Kubota: *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, (Marcel Dekker, N.Y, 1970); Capítulo 7.
- [MaKu70c] N. Mataga, T. Kubota: *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, (Marcel Dekker, N.Y, 1970); Capítulo 4.
- [MeBe86] Y.H. Meyer, O. Benoist D'Azy, M.M. Martin, E. Bréhéret: *Opt. Commun.* **60** (1,2), 64-68 (1986).

[MeHa88] M. Meloun, J. Havel, E. Högfeltdt: *Computation of Solution Equilibria*, (Ellis Horwood Limited, Chester, England 1988).

[MeFla76] Y. H. Meyer, P. Flamant: Opt. Commun. 9 (1), 20-24 (1976).

[Mel61] W.H. Melhuish: J. Phys. Chem. 65, 229-235 (1961).

[MiMa71] Y. Miyazoe, M. Maeda: IEEE J. Quantum Electron. QE-7 (1), 36-37 (1971).

[Mor79] F. J. Morgan: Opt. Commun. 28 (3) 369-373 (1979).

[MorDu79] F.J. Morgan, H. Dugan: Appl. Opt. 18 (24), 4112-4115 (1979).

[Mu63a] J.N. Murrell: *The Theory of Electronic Spectra in Organic Molecules*, pp. 176-183, (Chapman & Hall, London 1963).

[Mu63b] J.N. Murrell: *The Theory of Electronic Spectra in Organic Molecules*, p. 290 (Chapman & Hall, London 1963).

[MuHa80] M. Munz, G. Haag, G. Marowsky: Appl. Phys 22, 175-184 (1980).

[NaDas85] L.G. Nair, K. Dasgupta: IEEE J. Quantum Electron. QE-21 (11), 1782-1794 (1985).

[O'Conn84] D.V. O'Connor, D. Phillips: *Time Correlated Single Photon Counting* (Academic Press, NY 1984).

[Pa68] C.A. Parker: *Photoluminescence of solutions*, (Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1968).

[ParMcMo91] D.A. Parthenopoulos, D. McMorrow, M. Kasha: J. Phys. Chem. 95, 2668-2674 (1991).

[PiCher90] L.G. Pikulik, V.A. Chernyavskii, K.I. Rudik: Sov. Phys. Dokl. 35 (6), 565-567

(1990).

[Rö69] D. Röss: *Lasers, light amplifiers and oscillators*. (Academic Press. London, New York 1969) p. 252.

[Sa89] A. Sasaki: J. Appl. Phys. **65** (1), 231-236 (1989).

[SchaTo58] A.L. Schawlow, C.H. Townes: Phys. Rev. **112** (6), 1940-1949 (1958).

[SchäSna73] F.P. Schäfer, B.B. Snavely, C.V. Shank, E.P. Ippen, K.H. Drexhage, T.W. Hänsch: *Topics in Applied Physics*, Vol.1, Dye Lasers (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1973).

[SchäWi76] R.B. Schäfer, C.R. Willis: Phys. Rev. A **13** (5), 1874-1890 (1976).

[SchläScha60] H.L. Schläfer, W. Schaffernicht: Angew. Chem. **72** (17), 618-626 (1960).

[SchlagSchnei71] E.W. Schlag, S. Schneider, S.F. Fischer: Ann. Rev. Phys. Chem. **22**, 465-528 (1971).

[Si63] J.L. Simonds: J. Opt. Soc. Am. **53** (8), 968-974 (1963).

[SmiZa75] V.S. Smirnov, Y.E. Zabiyaikin, N.G. Bakhshiev: Opt. Spectrosc. **39** (3), 312-314 (1975).

[Sna69] B.B. Snavely: Proc. IEEE, **57** (8), 1374-1390 (1969).

[SoLa66] P.P. Sorokin, J.R. Lankard: IBM J. Res. Develop. **10**, 162-163 (1966).

[SoLa67] P.P. Sorokin, J.R. Lankard, E.C. Hammond, V.L. Moruzzi: IBM J. Res. Develop. **11** (2), 130-148 (1967).

[SteGri68] B.I. Stepanov, V.P. Grikovskii: *Theory of Luminescence*, (Iliffe Books. LTD. London,

1968).

[SteRu68] B.I. Stepanov, A.N. Rubinov: Sov. Phys. Usp. **11** (3), 304-319 (1968).

[Ta63] C.L. Tang: J. App. Phys. **34** (10), 2935-2940 (1963).

[TaGu69] R.W. Taft, D. Gurka, L. Joris, P. von R. Schleyer and J.W. Rakshyp: J. Am. Chem. Soc **91** (17), 4801-4808 (1969).

[TaKam76] R.W. Taft, M.J. Kamlet: J. Am. Chem. Soc. **98** (10), 2886-2894 (1976).

[TaKam79] R.W. Taft, M.J. Kamlet: JCS Perkin II, 1723-1729 (1979).

[TaNi92] K. Takehisa, H. Nishima, A. Miki: J. App. Phys. **71** (3), 1109-1115 (1992).

[ToRa84] J.O. Tocho, H.F. Ranea-Sandoval, R. Duchowitz, M. Garavaglia: Opt. Quant. Elect. **16**, 393-398 (1984).

[Tu78] N.J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry* (Benjamin/Cummings, Menlo Park, California, 1978).

[UzhiYu92] B.M. Uzhinov, V.I. Yuzhakov, T.A. Dolenko: Sov. J. Quantum Electron. **22** (1), 3-11 (1992).

[VeMi] R.A. Velapoldi, K.D. Mielenz: *Standard Reference Materials. A Fluorescence Standard Reference Material: Quinine Sulfate Dihydrate*, National Measurements Labs. National Bureau of Standards. Washington DC 20234.

[We52] A. Weller: Z. Elektrochem. **56**, 662-668 (1952).

[Web31] K. Weber: Z. Physik. Chemie (Leipzig) **B15**, 18-44 (1931).

[WeBa69] M.J. Weber, M. Bass: IEEE J. Quantum Electron. **QE-5** (4), 175-187 (1969).

[WeiGue92] R. Weigand, J.M. Guerra, J. Dávila: Appl. Phys. **B54**, 516-525 (1992).

[WeiGue93] R. Weigand, J.M. Guerra, J. Dávila: J. Photochem. Photobiol. A:Chem., **70**, 69-75 (1993).

[WeTea57] G. Weber, F.W.J. Teale: Trans. Faraday Soc. **53**, 646-655 (1957).

[Wer62] G. Wernimont: Anal. Chem. **39** (6), 534-562 (1962).

[Wil74] G. Wilse Robinson: *Excited State Vol. I*, (Ed. E.C. Lim, Ac. Press, N.Y. London 1974), pp. 1-31.

[Yguer68] J. Yguerabide: Rev. Sci. Instrum. **39**, 1048-1052 (1968).

220 be full

reunido el Tribunal que suscribe
en el día de la fecha acordó cali-
ficar la presente Tesis Doctoral
con la censura de -

Apto con laude por unanimidad

Madrid, 7 de Junio 1993

Juan H. Fiquera

L. Martí

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Large handwritten signature]